

Simultane Mehrelementbestimmung mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie

**Vom Fachbereich Chemie
der
Universität Duisburg-Essen**

**zur Erlangung des akademischen Grades eines
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation**

von

Bülend Serdar Bayraktar

aus

Aschaffenburg

Referent: Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß

Korreferentin: PD Dr. Ursula Telgheder

Datum der Einreichung: 2. 5. 2007

Datum der mündlichen Prüfung: 11. 7. 2007

Betreuer: Prof. Dr. H.-M. Kuß

Arbeitsort: Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg

Danksagung

Herrn Professor Dr. rer. nat. Kuß danke ich herzlich für die Bereitstellung dieses interessanten Themas und seine ständige Bereitschaft zu einem fachkritischen Dialog. Seine hohe Fachkompetenz, gepaart mit einem sehr guten pädagogischen Verständnis, und seine Menschlichkeit, insbesondere bei Rückschlägen, sind beispielhaft und werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Frau PD Dr. rer. nat. Telgheder danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates und ihr Interesse an meinem Wirken.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen, allen Angehörigen des Fachgebietes Instrumentelle Analytische Chemie für die angenehme Atmosphäre.

Ein besonderer Dank gebührt meiner Mutter Frau Dr. med. (TR) İnci Bayraktar, meinem leider verstorbenen Vater Dr. med. (TR) Aydın Bayraktar und meinem Bruder Dr. med Tan Bayraktar, ohne deren jahrelange Unterstützung in jeglicher Form diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

1	Einführung.....	3
2	Stand der Technik	4
2.1	Allgemeines zur Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie	4
2.2	Simultane Atomabsorptionsspektrometrie.....	5
2.3	Das Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF)-Konzept.....	13
2.4	Chemische Modifizierer	15
2.5	Chemismus der ausgewählten Elemente	19
2.5.1	Tl, Bi, Sb	20
2.5.2	Pb.....	21
2.5.3	Cd	22
2.5.4	As	22
2.5.5	Al.....	23
2.5.6	Co, Ni, Mn und Cu	24
2.5.7	Cr und V	25
2.5.8	Se.....	26
2.6	Arbeiten mit dem SIMAA 6000.....	27
3	Problemstellung.....	29
4	Zielsetzung	30
5	Experimenteller Teil	31
5.1	Beschreibung des Spektrometers.....	31
5.2	Arbeitsgeräte, Reagenzien und getroffene Vorkehrungen.....	34
5.3	Notwendigkeit des Urinreferenzmaterials.....	36
5.4	Simplexoptimierung.....	37
5.5	Der Elementsatz As, Sb	39
5.5.1	Optimierungsstudie bei der As-Bestimmung in Urin.....	39
5.5.2	Bestimmung des As- und Sb-Gehaltes in Urin	48
5.6	Der Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr.....	52
5.7	Der Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd	61
5.7.1	Simultane Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Gegenwart verschiedener chemischer Modifizierer ohne weitere Zusätze	61
5.7.1.1	Betrachtung des Elementsatzes	62
5.7.1.2	Betrachtung der einzelnen Elemente.....	65
5.7.1.2.1	Betrachtung des Cd	65
5.7.1.2.2	Betrachtung des Tl	67
5.7.1.2.3	Betrachtung des Bi	68
5.7.1.2.4	Betrachtung des Pb.....	69
5.7.1.3	Darstellung der Messsignale	71
5.7.1.4	Erstes Ergebnis	82
5.7.2	Simultane Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Gegenwart von Pd/Mg(NO ₃) ₂ unter Zusatz von NaCl.....	82
5.7.2.1	Darstellung der Messsignale	83

5.7.2.4	Zweites Ergebnis	92
5.7.3	Simultane Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Urinreferenzmaterial	93
5.7.3.1	Bestimmung der optimale Analysebedingungen mittels des Simplexverfahrens und deren Anwendung	93
5.7.3.2	Einfluss von H ₂ auf die Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Urinreferenzmaterial	95
5.7.3.3	Drittes Ergebnis	100
5.8	<i>Der Elementsatz Se, Cu, Mn, Co, Ni</i>	101
5.8.1	Simultane Se-, Cu-, Mn-, Co- und Ni-Bestimmung in Gegenwart verschiedener chemischer Modifizierer ohne weitere Zusätze	102
5.8.1.1	Betrachtung des Elementsatzes	102
5.8.1.2	Betrachtung der einzelnen Elemente	104
5.8.1.2.1	Betrachtung des Se	105
5.8.1.2.2	Betrachtung des Cu	107
5.8.1.2.3	Betrachtung des Mn	109
5.8.1.2.4	Betrachtung des Co	110
5.8.1.2.5	Betrachtung des Ni	111
5.8.1.3	Darstellung der Messsignale	112
5.8.1.4	Erstes Ergebnis	117
5.8.2	Simultane Se-, Cu-, Mn-, Co- und Ni-Bestimmung in Gegenwart verschiedener chemischer Modifizierer mit NaCl-Zusatz	118
5.8.2.1	Betrachtung des Elementsatzes	118
5.8.2.2	Betrachtung der einzelnen Elemente	121
5.8.2.2.1	Betrachtung des Se	121
5.8.2.2.2	Betrachtung des Cu	123
5.8.2.2.3	Betrachtung des Mn	124
5.8.2.2.4	Betrachtung des Co	125
5.8.2.2.4	Betrachtung des Ni	127
5.8.2.3	Darstellung der Messsignale	128
5.8.2.4	Zweites Ergebnis	134
5.9	<i>Der Elementsatz V, Cu, Mn, Co, Ni</i>	135
6	Zusammenfassung	137
7	Ausblick	139
8	Literatur	140
9	Anhang	159

1 Einführung

Seit dem Ende des Zweiten Weltkrieges ist eine schnelle Entwicklung auf dem Gebiet der Spurenanalytik zu verzeichnen. Entsprang diese zunächst dem Bedürfnis der Untersuchung von nuklearem Brennstoffmaterial auf Verunreinigungen hin, ergaben sich in den folgenden Jahren mit der Nachfrage an Reinstmaterialien im Allgemeinen ein weiteres Motiv, die Spurenanalytik voranzutreiben. Andererseits trugen die erzielten instrumentellen Fortschritte sehr zum Aufstreben der Biowissenschaften bei. Nicht zuletzt das gesteigerte Umweltbewusstsein sowie die hohen Anforderungen an die Spurenanalytik im medizinisch-biologischen Bereich machten die Entwicklung geeigneter Analysentechniken unerlässlich [1-5]. Dem Analytiker steht hierzu prinzipiell eine breite Palette zur Verfügung. Sie reicht von Verfahren auf elektrochemischer Basis über atomspektroskopische bis zu massenspektrometrischen Methoden. Als besonders leistungsfähig gelten die Kernaktivierungsanalyse (Nuclear Activation Analysis, NAA), derer sich jedoch relativ wenige Arbeitsgruppen bedienen können, die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS), die induktiv gekoppelte Plasma-Optische-Emissionsspektrometrie (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES) sowie die Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GF-AAS) [3]. Hierbei zeichnet sich die GF-AAS gemeinsam mit der ICP-MS durch ein sehr gutes Nachweisvermögen aus [5]. Wenn auch die GF-AAS den großen Vorteil hat, dass nur kleine Probenvolumina für eine Messung nötig sind und die Anschaffungs- und Betriebskosten vergleichsweise niedrig ausfallen [6], so weist sie mit ihrem Wesen als Einzelelementmethode mit zeitlich ausgedehnten Temperaturprogrammen einen großen Nachteil gegenüber emissions- und massenspektrometrischen Methoden auf. Um die ins Labor gebrachten Proben auf viele Elemente hin zu untersuchen, sind Methoden, bei denen diese hintereinander (sequentiell) analysiert werden, weitaus zeitaufwändiger als solche, bei denen mehrere Elemente gleichzeitig (simultan) bestimmt werden.

Geringe Analysenzeiten und damit hoher Probendurchsatz sind aber wesentliche Forderungen in der Routineanalytik. Könnte man aus der sequentiellen Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) eine simultane Messtechnik entwickeln, so wäre die GF-AAS wieder ein starker Konkurrent der teureren ICP-MS.

Es gab und gibt, wie in Abschnitt 2 („Stand der Technik“) ersichtlich ist, zahlreiche Ansätze, um den Gedanken der simultanen AAS zu bewerkstelligen.

2 Stand der Technik

2.1 Allgemeines zur Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist ein spektralanalytisches Verfahren zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Elementen mit Hilfe der Absorption optischer Strahlung durch freie Atome im Gaszustand [7].

Dabei wird die Variation der Atomabsorption mit der Konzentration durch die Beziehung

$$I_{\nu} = I_{0\nu} e^{-k_{\nu} l}$$

beschrieben, mit

$I_{0\nu} \equiv$ Intensität des Eingangsstrahles der Frequenz ν ,

$I_{\nu} \equiv$ Intensität des transmittierten Strahles der Frequenz ν ,

$l \equiv$ Schichtdicke,

$k_{\nu} \equiv$ Absorptionskoeffizient bei ν .

Die Anfänge der AAS in der Form, wie sie heutzutage bekannt ist, sind auf das Jahr 1955 datiert [8, 9]. Die Idee eines elektrothermal beheizten Graphitofens als Atomisierungseinheit entstammte den Überlegungen B. V. L'vovs, welche im Jahre 1959* erstmals veröffentlicht wurden [10]. Mit dieser Anordnung konnten Nachweisgrenzen erzielt werden, die im Vergleich zur Flammen-Technik zwei bis drei Größenordnungen niedriger waren. Dennoch erwies sich diese Methode zunächst als sehr störanfällig. Im Laufe der Jahre gelang es jedoch, diesen Störungen größtenteils beizukommen. Wichtige gewonnene Erkenntnisse und erzielte Fortschritte waren

- Verbesserungen der Graphitofenform bzw. die Entwicklung neuer Graphitofentypen [11-14],
- die Entwicklung leistungsstarker Linienstrahler bzw. kontinuierlicher Strahler [15-19],
- die Integration geeigneter Detektoren [20, 21]
- die Anwendung verschiedener Untergrundkorrekturen [22, 23],
- der Einsatz sogenannter chemischer Modifizierer [24-26],
- die Entdeckung verschiedener Graphittypen als geeignete Ofenmaterialien [27] und
- neue Möglichkeiten für deren Bearbeitung [28],
- die Einführung der Plattform durch L'vov [29] sowie

*Die Erkenntnisse L'vovs wurden erst im Jahre 1961 ins Englische übersetzt.

- die Zusammenfassung all der wichtigen Aspekte im Stabilized-Temperature-Platform-Furnace-Konzept (STPF-Konzept) durch W. Slavin [30].

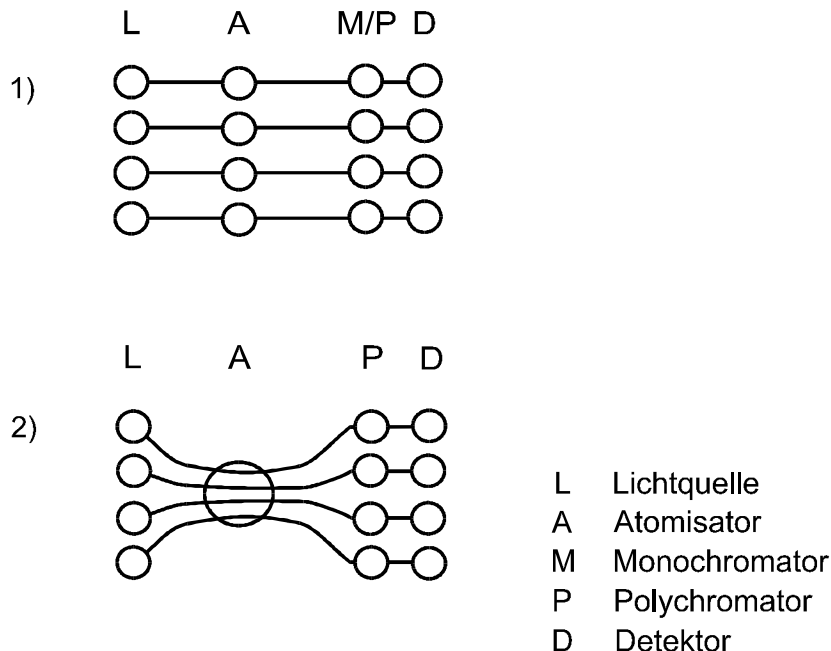
Was zunächst blieb, war der Nachteil der zeitaufwändigen Einzelelementmethode, trotz zahlreicher Ansätze ab den sechziger Jahren.

2.2 Simultane Atomabsorptionsspektrometrie

Es gab und gibt eine Reihe apparativer Ansätze zur Bewerkstelligung einer simultanen Multi-element-Atomabsorptionsspektrometrie (simultane Multielement-AAS).

Simultan, d. h. zeitgleich, kann man in einer Probe mehrere Elemente bestimmen, wenn man

- entweder so viele vollständige Einzelelementgeräte parallel schaltet, wie Analyten untersucht werden sollen,
- oder tatsächlich zeitgleich die Probe für die Bestimmung aller Elemente vorbereitet (atomisiert), um die Analyten mit einer geeigneten Messanordnung um die zentrale Atomisierungseinheit herum zu bestimmen (Abb. 2.2.1).



1) mehrere vollständige Einzelelementsysteme, parallel geschaltet

2) Multielementsystem, nur ein Atomisator

Abb. 2.2.1: Möglichkeiten der simultanen Multielement-AAS

Seit den sechziger Jahren hat man eine Reihe von Ansätzen entwickelt, um dem Anspruch einer Multielement-AAS gerecht zu werden. Es wurden klassische Bauteile wie Hohlkathodenlampen (HKLs) oder Elektrodenlose Entladungslampen (EDLs), Mono- oder Polychromatoren und konventionelle Detektoren verwendet. Die anfänglichen Probleme waren Empfindlichkeitsverlust, ein schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, eine zu geringe Flexibilität, ein eingeschränkter Linearitätsbereich sowie spektrale Interferenzen. Es musste im Allgemeinen ein Kompromiss zwischen den Faktoren Wellenlängenerfassungsbereich, spektrale Auflösung und Lichtdurchlässigkeit gefunden werden.

Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden von Massmann sowie Butler und Strasheim durchgeführt. Sie untersuchten die Leistungsfähigkeit von Multielement-Hohlkathodenlampen, die sich allerdings aufgrund der niedrigen Strahlungsintensitäten und den eingeschränkten Kombinationsmöglichkeiten der Elemente als unzureichend erwies [31, 32].

1968 entwickelten Mavrodineanu und Hughes ein System, bei welchem nach dem Prinzip der Umkehroptik die von mehreren Eielementhohlkathodenstrahlern ausgehende Strahlung vereinigt wird [33]. Hierbei wurden die Lampen in der Brennebene eines Gitterspektrometers an Stellen positioniert, die den Wellenlängen der gewünschten Resonanzlinien entsprachen. Zur Strahlungsregistrierung wurde an bestimmten Stellen für jedes zu untersuchende Element ein Photomultiplierdetektor installiert.

Ebenfalls im Jahre 1968 stellten Sullivan und Walsh eine Anordnung vor, die sich durch den Einbau einer Serie von Hohlkathodenlampen / Resonanzmonochromatorkombinationen auszeichnete [34]. Wenn auch die Resonanzmonochromatoren eine hohe Auflösung aufwiesen, so erwies sich die Lebensdauer als zu kurz.

Jackson et al. stellten 1974 ein Spektrometer mit einem im ultravioletten Bereich einsetzbaren Vidicon-Detektor (anstelle einer Photomultiplieröhre) vor [35, 36]. Als Strahlungsquellen dienten zwei Hohlkathodenlampen. Der Monochromator umfasste allerdings einen Spektralbereich von lediglich 168 nm. Dieses System ermöglichte in vielen Fällen Empfindlichkeiten, welche mit hochauflösenden Einkanal-Atomabsorptionsspektrometern vergleichbar waren. Die Benutzung eines Eintrittsspaltess einer Breite von 50 μm , welcher zu einer Auflösung von ungefähr 1 nm führte, schränkte (aufgrund von Überlappungen mit Nichtresonanzlinien) die Anzahl verfügbarer Resonanzlinien ein. Die Leistungsfähigkeit des Vidicon-Spektrometers wurde anhand der Elementkombinationen Ni, Cu, Fe, Mn und Cu sowie Zn, Cd, Pb und Ag überprüft, wobei Multielementhohlkathodenlampen mit den betreffenden Elementkombinationen benutzt wurden. Es wurde ein unzureichendes Analytsignal / Untergrundsignalverhältnis

nis erreicht. So ergab die Fe-, Mn-, Cu- und Ag-Bestimmung im Vergleich zu herkömmlichen AAS-Systemen eine Verdoppelung der RSD-Werte.

Um die Einschränkung des Spektralbereiches zu umgehen, kombinierten Felkel und Pardue eine zweidimensionale Vidicon-Röhre mit einem Echelle-Gitter [37]. Im Spektralbereich unterhalb von 325 nm wurden nichtakzeptable Nachweisgrenzen festgestellt. Dies wurde auf die niedrige Strahlungsintensität der eingesetzten Multielementhohlkathodenlampe zurückgeführt.

Die Arbeitsgruppe um Horlick und Coddling entwickelte ein computergesteuertes Photodiodengitterspektrometer [38]. In einer weiteren Arbeit auf diesem Gebiet ersetzten Horlick und Coddling das 512-Pixel-Photodiodengitter durch eines mit 256 Bildelementen [39]. Es kam eine Multielementlampe (Co, Cr, Cu, Ni und Mn) zum Einsatz. Der erfassbare Wellenlängenbereich erwies sich mit 13 nm als zu schmal und schränkte so die Element- und Linienkombinationsmöglichkeiten stark ein. Die Autoren wiesen auf den möglichen Ersatz des 256-Pixel-Photodioden-Gitters durch ein nunmehr erhältliches 1024-Pixel-Photodiodengitter mit weitreichenderem Wellenlängenbereich hin.

Um den Nachteil einer instabilen Strahlungsemission von Multielementhohlkathodenlampen zu umgehen, haben Salin und Ingle vier Einzelementhohlkathodenlampen über Strahlungs-teiler miteinander vereint [40-42]. Die austretenden Strahlen wurden von einem mehrere Spalten aufweisenden Monochromator erfasst und von einem Photomultiplier zeitaufgelöst registriert. Diese Anordnung erforderte den Betrieb sequentiell pulsierender Strahlungsquellen. Die Nachweisgrenzen erwiesen sich als zu hoch.

Auch ist eine Reihe von dispersiven Mehrspaltsystemen mit fester Dispersionsoptik entwickelt worden mit dem Ziel, das in Verbindung mit computergesteuerten Monochromatoren auftretende Problem bei der Wellenlängenregistrierung zu vermeiden.

Das von Lundberg und Johansson beschriebene System enthielt einen 0,35 m Czerny-Turner-Monochromator mit drei Ausgangsspalten in der Brennebene [43]. Ein rotierender Spiegel mit drei konzentrischen Spalten wurde so angeordnet, dass eine sequentielle Registrierung der Strahlen unterschiedlicher Wellenlängen durch eine Photomultiplerröhre erfolgte. Allerdings waren mit dieser Anordnung der Einsatz von Multielementlampen sowie die Anwendung einer Untergrundkorrektur nicht möglich; auch war der Arbeitsbereich eingeschränkt.

Alder et al. schlugen vor, zur Verbesserung der Nachweisgrenzen jeder Strahlungsquelle einen Photomultiplier zuzuordnen [44]. Zunächst wurde die von drei Einzelement-Hohlkathodenlampen sowie einer 6-Element-Hohlkathodenlampe emittierte Strahlung durch ein Linsen- und Spiegelsystem in einen Graphitofen fokussiert. Nach anschließender Dispersion er-

folgte die Detektierung. Es wurden die ersten Ableitungen der Signale aufgenommen und anschließend wieder integriert. Durch diese Vorgehensweise wurde das Untergrundsignal eliminiert. Die Simultanbestimmung von Ni, Co, Si, Mn, Al, Cu, Ag, Cr und Fe führte nach Angaben der Autoren zu zufriedenstellenden Ergebnissen bezüglich der Präzision. Versuche, 12 Hohlkathodenlampen in das Spektrometer zu integrieren, schlugen fehl.

Chuang et al. behandelten in einer Arbeit ein selbstscannendes Photodiodengitterspektrometer [45]. Es wurde im Flammen-Modus betrieben. Es ließen sich lediglich zwei Strahler einsetzen, deren emittierte Strahlung nach Wechselwirkung mit einem Strahlungsteiler in den Atomisator fokussiert wurde. Die Simultanbestimmung zweier oder dreier Elemente (Cr, Fe bzw. Mn, Mg, Cu) wurde mit unbefriedigenden Ergebnissen durchgeführt. Die Autoren führten als Nachteile der Simultanbestimmung die nicht allen Elementen gerecht werdenden Kompromissbedingungen während der Analyse (aufgrund der unterschiedlichen optimalen Flammenparameter der einzelnen Elemente) und den Wellenlängenbereich-Wellenlängenauflösungs-Dualismus an.

Rose et al. stellten eine Anordnung vor, bei welcher ein oszillierendes Galvanometer die Wellenlängentrennung der von einer Multielementlampe emittierten Strahlung hervorrief; die Detektion erfolgte über einen Photomultiplier. Die Autoren stellten die Notwendigkeit einer Verbesserung der Luminosität fest [46].

Defreese et al. berichteten über ein von ihnen entwickeltes Zweikanalspektrometer mit rechnergesteuertem Monochromator [47]. Nach Wechselwirkung des transmittierten Strahles mit einem Strahlungsteiler wurden an zwei Spalten zwei Brennebenen erhalten. Als Detektor diente jeweils ein hinter den Spalten positionierter Photomultiplier.

Die ersten vielversprechenden Anwendungen von Kontinuumstrahlern in der Multielement-AAS stammten von den Arbeitsgruppen um Harnly und O'Haver [48-56]. Diese Autoren verwendeten Xe-Bogenlampen mit 150-300 W Leistung, einen Echelle-Polychromator und eine Wellenlängenmodulation mit einer Quarzrefraktorplatte, die es ermöglichte, Messungen an verschiedenen Stellen über das Linienprofil durchzuführen. Das sowohl im Flammen- als auch im elektrothermalen Modus betriebene Instrument war dazu befähigt, bis zu sechzehn Elemente simultan nach dem Doppelstrahlprinzip zu bestimmen. Die Datenverarbeitungsfrequenz betrug 1000 Hz.

An dieser Stelle sei als Beispiel eine im Jahre 1979 von Harnly et al. veröffentlichte Arbeit erwähnt [48]. Die Nachweisgrenzen bei der Bestimmung der Elemente Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li und Mg waren sowohl mit jenen im Einzelementmodus desselben Spektrometers als auch mit anderen, lediglich zur Eielement-GF-AAS befähigten, Geräten vergleichbar. Ausnahmen

bildeten Elemente, deren Resonanzlinien im UV-Bereich unterhalb von 280 nm lagen, einem Wellenlängenabschnitt, bei welchem die Intensität der Xe-Lampe schwach ist. Ein weiterer Nachteil war die im Vergleich zum Strahlungsprofil von Linienstrahlern größere spektrale Bandbreite und eine fluktuierende Intensität. Dies bedingte eine niedrigere Empfindlichkeit, höhere Nachweisgrenzen und einen reduzierten linearen Bereich.

All diese Nachteile verhinderten einen Markteinzug. Allerdings war dieses System in den darauffolgenden Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten auf dem Gebiet der Multielement-AAS durch die Arbeitsgruppe um Harnly und O'Haver.

Später ersetzten Harnly et al. bei ihrem Instrument das lineare Photodiodenzeile (LPDA) zunächst durch einen linearen und anschließend durch einen zweidimensionalen CCD-Detektor [55, 56]. Im Gegensatz zum LPDA-Instrument, dessen Detektorrauschen begrenzt ist, ist bei der CCD-Ausführung die Strahlungsquelle rauschbegrenzt. Mit dieser Anordnung werden bei mehreren Elementen aufgrund des besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bessere Nachweisgrenzen erreicht.

Jones et al. befassten sich ebenfalls mit einem Kontinuumsstrahlerspektrometer. Die Untergrundkorrektur erfolgte jedoch nicht mittels Wellenlängenmodulation, sondern über ein Photodiodenzeile [57-59]. Es war ein Monochromator mit hoher Auflösung integriert. Waren die erzielten Nachweisgrenzen zunächst hoch [57, 58] konnten diese später aufgrund des verbesserten Lichtdurchsatzes erniedrigt werden [59]. Unterhalb von 223 nm lagen die Nachweisgrenzen in der Größenordnung von jenen mit Einstrahlersystemen erhaltenen.

In einer von Seckler und Dungs entwickelten Anordnung wurde das Licht von bis zu zwölf Hohlkathodenlampen mit Hilfe von Lichtleitern gebündelt und auf den Atomisator fokussiert [60]. Nach Durchlaufen der Flamme gelangte der Messstrahl auf den Eintrittsspalt eines oder zweier Polychromatoren, in welchen nach Diffraktion des Lichtes die jeweils zu bestimmenden Elemente mittels Photomultiplier detektiert wurden. Untersuchungen zeigten in vielen Fällen gute Übereinstimmungen mit zertifizierten Werten. Der Nachteil lag, wie bei den ähnlichen Ansätzen von Mavrodineanu et al. [33] sowie Alder et al. [44], in der Neuordnung der Detektoren beim Wechsel des Elementsatzes.

Um die Flexibilität zu erhöhen, ordneten Yasuda et al. mehrere Monochromatoren parallel an, allerdings auf Kosten einer komplexen Optik und einer Verringerung des Lichtdurchsatzes auf ein Fünftel [61]: Die von vier Linienstrahlern emittierten Strahlen wurden mittels eines Vier-Quadranten-Spiegelsystems durch den Atomisator auf die Eintrittspalte von vier getrennten Monochromatoren fokussiert. Der Atomisator wurde während des Atomisierungsschrittes

einem konstanten Magnetfeld ausgesetzt. Die Untergrundkorrektur erfolgte mit Hilfe eines rotierenden Polarisators.

Nakamura und Kubota berichteten über ein Einkanal-Multielementatomabsorptionsspektrometer [62], welches sich durch den Einsatz einer Multielementhohlkathodenlampe und der zeitaufgelösten Strahlungsdetektion mittels eines Photomultipliers auszeichnete. Der Kalibrierungsbereich entsprach jenen, die man mit Einzelelementsystemen bei der Bestimmung von Fe, Al und Cu erhielt. Allerdings waren Empfindlichkeit und Präzision bei niedrigen Konzentrationen unzureichend.

Die Benutzung einer Photodiodenzeile in Kombination mit einer Multielementlampe (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni) bei der simultanen Multielement-GF-AAS wurde von Tong und Chin beschrieben [63]. Mit diesem Mehrkanalsystem wurden bei den Elementen zufriedenstellende Empfindlichkeitswerte festgestellt. Die Untergrundkorrektur erfolgte mit der Zwei-Linien-Methode.

Edel et al. beschrieben ein Simultan-Atomabsorptionsspektrometer, ausgestattet mit drei Hohlkathodenlampen, welche zur Wellenlängentrennung bei verschiedenen Frequenzen moduliert wurden [64, 65]. Zur Untergrundkorrektur diente ein Kontinuumsstrahler. Die Signale wurden über einen Lichtleiter und Interferenzfiltern einem Photodiodendetektor zugeführt. Die Anwendung von Lock-in-Verstärkern gestattete die Selektion der von den verschiedenen Hohlkathodenlampen ausgehenden Strahlung. Bei der Simultanbestimmung dreier Elemente ergaben sich charakteristische Massen, Nachweisgrenzen und Arbeitsbereiche, die jenen entsprachen, welche bei Arbeiten mit herkömmlichen Einzelelementspektrometern erhalten wurden. Auch wurden mit diesem Spektrometer mehrere Elemente in einer Reihe komplexer Matrices bestimmt, mit allerdings starken Abweichungen von den zertifizierten Gehaltsangaben.

Kitagawa und Shimazaki stellten ein Fast-Fourier-Transform-Atomabsorptionsspektrometer vor, welches zur Simultanbestimmung von bis zu zehn Elementen befähigt war [66]. Sie griffen dabei die Anordnung nach Mavrodineanu und Hughes [33] auf. Die Aufspaltung des Eingangsstrahls nach Passieren des Atomisators erfolgt jedoch nicht durch einen zweiten Polychromator, sondern durch Modulation der einzelnen Strahler bei unterschiedlichen Frequenzen. Als Detektor diente lediglich ein Photomultiplier. Allerdings erwiesen sich die Nachweisgrenzen aufgrund der schlechten Zeitauflösung des Fast-Fourier-Transformators im Vergleich mit Einzelelementspektrometern um mehrere Größenordnungen schlechter. Ebenso fehlte eine Untergrundkompensation.

Ohls et al. erläuterten ein System, bei welchem die Strahlungsemission durch eine modulierte Glimmentladungslampe erreicht wird. Die in der Strahlungsquelle befindliche Multielement-

Kathode enthielt den Elementsatz Cu, Al, Pb, Sn bzw. Cu, Ni, Cr, Mn [67]. Die emittierte Strahlung wurde moduliert; durch das Vorhandensein zweier Monochromatoren erfolgte eine simultane Zweielementbestimmung. Die Ergebnisse waren vielversprechend.

Bei einem von Golloch beschriebenen Spektrometer wurde das von vier Hohlkathodenlampen emittierte Licht nach der Wechselwirkung mit der Probe über zunächst einem Monochromator und einem Linsensystem vier Lichtleitern zugeführt. Aufgrund der anfänglich schlechten Nachweisgrenzen wurde der Monochromator durch einen Polychromator ersetzt, wodurch mit der konventionellen Einzelement-AAS vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden [68].

Becker-Roß et al. schlugen eine Anordnung vor, bei der Blitzlampen mit hoher Impulsleistung und relativ kurzer Impulsdauer als Kontinuumstrahler eingesetzt wurden [69, 70]. Dadurch wurde ein hoher Anteil an kurzwelliger UV-Strahlung erzeugt. Als Dispersionskomponente und Detektor dienten ein Echelle-Spektrometer bzw. eine CCD-Zeile. Es wurden lediglich um Faktoren von 1,5-2 schlechtere charakteristische Massen gemessen als mit Linienstrahlern.

Berglund et al. entwickelten ein Vier-Kanal-Multielement-Graphitofenatomabsorptionsspektrometer, ausgestattet mit vier Linienstrahlern, einem Strahlungssteiler und einem Echelle-Polychromator [71]. Beim Atomisator handelte es sich um einen querbeheizten Graphitofen mit Zeeman-Untergrundkorrektur (indirekt, longitudinal). Die mit diesem Instrument erreichte Empfindlichkeit entsprach bei der Bestimmung mehrerer Elemente jener, die bei Untersuchungen mit einem Einzelementspektrometer (bei gleichem Atomisator) ermittelt wurden. Allerdings waren die Nachweisgrenzen aufgrund des mit der optischen Anordnung einhergehenden niedrigeren Strahlungsflusses um eine Größenordnung schlechter.

Der Aufbau dieses Gerätes entspricht weitgehend dem in dieser Arbeit verwendeten SIMAA 6000. Allerdings machen sich Berglund et al. Photomultiplerröhren zunutze, während man beim SIMAA 6000 auf einen Festkörperdetektor zurückgreift [72, 73].

Groll und Niemax beschrieben ein Multielementspektrometer mit sechs Laserdioden als Linienstrahler, einem Graphitofen nach Massmann und einem Si-Photodiodendetektor [74]. Dieses Instrument bedarf keines Monochromators. Der Nachteil dieser Anordnung liegt in der Nichtverfügbarkeit von Laserdioden für den Wellenlängenbereich unterhalb von 615 nm, wenn auch durch Frequenzverdoppelung der erfassbare Abschnitt auf 315 nm ausgedehnt werden kann.

True et al. entwickelten ein Multielement-Graphitofen-CS-AAS-System, welches eine Xe-Kurzbogenlampe, eine Thermo-Jarrell-Ash-Atomisator- und Steuerungseinheit, einen Echelle-Polychromator und einen CID-Detektor enthielt [75]. Bis zu acht Elemente wurden in

Trinkwasser erfolgreich simultan bestimmt. Allerdings kam auch hier der Nachteil der eingeschränkten Leistung des Kontinuumsstrahlers im UV-Bereich zum Tragen.

Die angeführten Literaturzitate sind nur Beispiele für die Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der Multielement-AAS beschäftigen. Allen ist gemeinsam, dass die jeweiligen Spektrometer nicht der gesamten Fachwelt zugänglich waren.

Erst seit wenigen Jahren sind Multielement-Atomabsorptionsspektrometer kommerziell erhältlich.

Den Anfang machte 1988 Hitachi [76]. Das von diesem Anbieter vertriebene Zeeman-GF-AAS gestattet die Simultanbestimmung von vier Elementen. Hierbei wird das von vier Linienstrahlern emittierte Licht unter Verwendung einer Zusammenführungsoptik (beam combiner), in diesem Fall sind es Spiegel, in den Graphitofen fokussiert. Die austretende Strahlung gelangt in einen Monochromator aus vier optischen Gittern. Es erfolgt eine Vereinigung von je zwei Strahlen. Nach dem Austrittsspalt sind zwei Polarisatoren zur Trennung von Untergrund- und Analytsignal angeordnet. Über eine rotierende Schlitzscheibe werden die Strahlen alternierend vier unabhängigen Photomultiplierdetektoren zugeführt.

Es folgten Jarell Ash (1990; der Verkauf wurde allerdings vor einigen Jahren eingestellt [77]), Leeman Labs (1993) und Perkin-Elmer (1994). Farrah und Sneddon [16] sowie Harnly [78] behandelten jeweils in einem Übersichtsartikel die technischen Aspekte sowie einige Applikationen der Simultan-Graphitofenatomabsorptionsspektrometer.

1998 brachte das Unternehmen Varian mit dem Modell 220FS ein Flammen-AAS, bei welchem vier Einstrahler über einen rotierenden Spiegel in den Strahlengang eingekoppelt werden, auf den Markt [79].

In Tab. 2.2.1 sind die Eigenschaften einiger kommerziell erhältlicher Simultan-Multielement-Graphitofenatomabsorptionsspektrometer zusammengefasst [78].

Tab. 2.2.1: Eigenschaften einiger kommerziell erhältlicher Simultan-Multielement-Graphitofenatomabsorptionsspektrometer

Modell	Hitachi Z 9000	Thermo Jarrell Ash AA Scan 4	Leeman Labs Analyte 5	Perkin-Elmer SI-MAA 6000
Maximale Anzahl simultan bestimmbarer Elemente	4	4	5; auf die Bestimmung von As, Pb, Sb, Se und Tl beschränkt	6
Strahlenvereiniger	nicht vorhanden	beweglicher Spiegel	Polychromator mit Umkehroptik	3 Spiegel mit unterschiedlicher Facettenzahl
Dispersionselement bzw. -system	Polychromator, Czerny-Turner	Polychromator, Czerny-Turner	Filter, Notch	Polychromator, Echelle
Geometrie der Graphitofenbeheizung	längsbeheizt	längsbeheizt	querbeheizt	querbeheizt
Untergrundkorrektur	Zeeman (indirekt, transversal, Gleichstrom)	Smith-Hieftje	Smith-Hieftje	Zeeman (indirekt, longitudinal, Wechselstrom)
Detektor, Anzahl	Photomultiplierdetektor, 4	Photomultiplierdetektor, 1	Photomultiplierdetektor, 1	Festkörperdetektor, 60 Photodioden

Bei der maximalen Anzahl simultan bestimmbarer Elemente sei an dieser Stelle angemerkt, dass nicht jede beliebige Elementkombination möglich ist.

2.3 Das Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF)-Konzept

Trotz des hohen Leistungspotenzials der GF-AAS wird in zahlreichen Veröffentlichungen über Effekte berichtet, die eine fehlerhafte Bestimmung des betrachteten Analyten bedingen. Diese lassen sich wie folgt in spektrale und nicht-spektrale Interferenzen einteilen.

Zu den Ursachen spektraler Interferenzen zählt man die Molekülabsorption sowie die Lichtstreuung. Eine Molekülabsorption erfahren Matrixbestandteile, welche während des Atomisierungsschrittes auf der Resonanzlinie des Analyten absorbieren. Breitbandig absorbierende Spezies wie die Halogenide der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle stellen in der GF-AAS ein erhebliches Problem dar, sofern diese nicht weitgehend entfernt worden sind. Dies kann vor der Vermessung der Probe im Rahmen einer Matrixabtrennung kombiniert mit einer Analytanreicherung oder ohne Probenvorbereitung während der Trocknungs- und Pyrolyseschritte in-situ erfolgen. Sind Matrixbestandteile selbst in der Gasphase in Form von Partikeln mit Dimensionen in der Größenordnung von einigen nm existent, so kommt auch eine Lichtstreuung zum Tragen.

Nicht-spektrale Interferenzen sind solche, bei denen die Anzahl der Analytatome im Absorptionsvolumen beeinflusst wird. Sie können sowohl in der kondensierten Phase (vor dem Atomisierungsschritt) als auch in der Gasphase (während des Atomisierungsschrittes) auftreten. Mögliche Effekte sind Analytverluste aufgrund der Bildung von leichtflüchtigen Verbindungen sowie Analytüberstabilisierung.

Um diese Nachteile auf ein Minimum zu reduzieren, wurde von Slavin, Mannig und Carnrick Anfang der achtziger Jahre das Stabilized-Temperature-Platform-Konzept (STPF-Konzept) veröffentlicht [30]. Hierbei handelt es sich um eine Liste von Maßnahmen, die thermodynamisch günstige Bedingungen zur vollständigen Atomisierung der zu bestimmenden Elemente auch bei Matrixüberschuss schaffen und die schnelle sowie richtige Erfassung von sowohl spezifischer als auch unspezifischer Extinktion durch das Spektrometer sichern soll.

Es beinhaltet folgende Bedingungen:

- Man bedient sich der Möglichkeiten der modernen Elektronik, die es gestatten, die schnellen transienten Signale verzerrungsfrei und ungedämpft zu erfassen. Dies ist bei einer Zeitkonstante von 16 bis 20 ms gewährleistet.
- Die Auswertung des Signals erfolgt über dessen Fläche (zeitintegrierte Extinktion). Bei einer Auswertung des Signals über dessen Höhe gilt es zu bedenken, dass diese ebenfalls von der matrixabhängigen Verdampfungsgeschwindigkeit des Analyten beeinflusst wird. Dies bedeutet, dass in vielen Fällen eine nach diesem Modus erfolgende Kalibration gegen wässrige Lösungen nicht möglich ist. Eine Signalintegration hingegen kann in mehreren Problemstellungen diese Vorgehensweise ermöglichen. Weitere Vorteile der Signalflächenmessung im Vergleich zur Signalthöhenmessung sind in den größeren linearen Kalibrationsbereichen, in denen vergleichsweise wesentlich langsameren Veränderung während der Rohrlebensdauer [80] sowie niedrigeren optimalen Atomisierungstemperaturen begründet. Andererseits erweist sich im Bereich der Bestimmungsgrenze die Signalthöhenbestimmung bei der Betrachtung refraktärer Elemente bzw. bei der Einstellung von hohen Atomisierungstemperaturen im Allgemeinen als vorteilhaft [81].
- Während des Atomisierungsschrittes wird der Gasstrom unterbrochen. Dies ist bedeutend für die Aufrechterhaltung einer hohen Gastemperatur. Weiterhin würde ein Gasstrom eine kürzere Verweilzeit der verdampften Analyten im Strahlengang zur Folge haben.
- Es kommen pyrolytisch beschichtete Graphitöfen zum Einsatz. In diesen verbleiben die Metalle vornehmlich auf der Oberfläche, während in unbeschichteten Öfen die Metalle interkaliert werden, was der Grund für ihre merkliche Stabilisierung ist.
- Die Graphitöfen sind mit einer Plattform versehen. Der Sinn der Plattform besteht darin, die Verdampfung der Probe so lange hinauszuzögern, bis die Ofenwand und die Gasphase eine sowohl hohe als auch stabile Temperatur erreicht haben. Dadurch wird gewährleistet, dass bei der Atomisierung kein zeitlicher Temperaturgradient mit der Folge einer kürzeren Verweilzeit der Analyten aufgrund von Konvektion auftritt. Desweiteren wird bei

Vorliegen einer hohen Gasphasentemperatur eine Rekombination von Analyt und Matrixkomponenten weitgehend verhindert [29].

- Die Analysenprobe wird mit einem geeigneten chemischen Modifizierer versetzt.
- Eine eingehende Betrachtung erfolgt in Abschnitt 2.4 („Chemische Modifizierer“).
- Die Aufheizgeschwindigkeit während der Atomisierung liegt im Größenbereich von 2000 °C/s. Dadurch wird sichergestellt, dass die Freisetzung in eine Umgebung mit hoher und konstanter Temperatur erfolgt [82].
- Es ist der Einsatz einer genauen Untergrundkorrektur, vorzugsweise Zeeman-Untergrundkompensation, erforderlich. Zur Korrektur spektraler Interferenzen wird seit Jahren die Kontinuumstrahler-Untergrundkompensation eingesetzt, sie ist allerdings dadurch limitiert, dass nur Untergrundabsorption korrigiert werden kann, die innerhalb des betrachteten Bereiches ein Kontinuum darstellt und eine Extinktion von ca. 0,7 nicht überschreitet. Die Zeeman-Untergrundkompensation erlaubt dagegen die Korrektur sowohl sehr hoher Untergrundabsorption als auch von feinstrukturiertem Untergrund. Daneben findet, wenn auch selten, die von Smith und Hieftje entwickelte Untergrundkompensation durch Hochstrompulsen Anwendung [22, 23].

2.4 Chemische Modifizierer

Das gezielte Verändern und Angleichen der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Proben durch chemische Zusätze wird als chemisches Modifizieren bezeichnet [7]; die entsprechenden Reagenzien sind die chemischen Modifizierer. Sie stellen einen Bestandteil des STPF-Konzeptes dar [30].

Mögliche Wirkungen chemischer Modifizierer sind folgende:

- Die Flüchtigkeit des Analyten wird bedeutend erniedrigt. Dessen Verlust während des Pyrolyseschrittes wird im Idealfall unterbunden; die Atomisierung tritt im Bereich höherer Temperaturen ein. Dadurch wird die Möglichkeit einer Rekombination zwischen Analyt und eventuell verbliebener Matrixbestandteile auf ein Minimum reduziert.
- Während des Pyrolyseschrittes wird die Matrix, unterstützt vom Wirken des chemischen Modifizierers, weitgehend verflüchtigt, um sowohl spektrale als auch nicht-spektrale Interferenzen während des Atomisierungsschrittes zu vermeiden.
- Analyten, die in der betrachteten Probe in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, werden in eine überführt. Dadurch wird die Präzision der Messung erhöht.

Der Einsatz chemischer Modifizierer wurde erstmalig im Jahre 1975 durch Ediger et al. bei der Untersuchung von Wässern mit hohen Salzgehalten vorgeschlagen [24]. Seitdem behandelten bzw. behandeln zahlreiche Publikationen eine hohe Anzahl chemischer Modifizierer unterschiedlicher Beschaffenheit bei vielfältigen analytischen Fragestellungen [25]. Chemische Modifizierer können

- anorganischer oder organischer Natur sein,
- aus einer oder mehreren Komponenten bestehen (Mischmodifizierer),
- in fester, gasförmiger oder in Flüssigkeit gelöster Form vorliegen,
- mit jeder Messung beigelegt werden oder die Eigenschaft eines Permanentmodifizierers haben,
- für wenige oder mehrere Elemente geeignet sein.

Galt während der ersten zehn Jahre das Hauptaugenmerk der Eignung unterschiedlicher Substanzen als chemische Modifizierer, wurden ab Mitte der achtziger Jahre Untersuchungen über deren Wirkungsweise angestellt. Tsalev et al. [83] teilten metallhaltige chemische Modifizierer, je nach dem, in welcher Form sie nach dem Pyrolyseschritt vorliegen, in drei Gruppen ein:

- Vertreter der Gruppe "Oxide – salzartige Carbide" sind chemische Modifizierer auf Grundlage von Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce und Al. Sie verbleiben zunächst als schwerflüchtige Oxide im Graphitofen. Bei höheren Temperaturen bilden sie salzartige Carbide, die dann bei Zugabe von Wasser hydrolysieren.
- Ti-, Zr-, Hf-, V-, Nb-, Ta-, Cr-, Mo-, W- oder Mn-haltige chemische Modifizierer werden in der Gruppe "Oxide – metallartige Carbide" zusammengefasst. Sie werden bei (im Vergleich zur ersten Gruppe) niedrigen Temperaturen in metallhaltige Carbide überführt. Diese Carbide (ausgenommen jene von Cr und Mn) sind nicht hydrolyseempfindlich. Aufgrund der langsamen Kinetik können am Ende der Voratomisierungsschritte noch Metall-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff- sowie Kohlenstoff-Sauerstoff-Metall-Bindungen vorliegen (Bsp.: Oxicarbide von Zr und V).
- Chemische Modifizierer, welche Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt oder Au enthalten, werden bei weit unter 1000 °C (Ausnahme: Cu) zum Element reduziert und liegen somit nach dem Pyrolyseschritt als Metalle vor.

Im Allgemeinen sollten metallhaltige chemische Modifizierer nicht aus Elementen bestehen, welche selbst gängige Analyten in der GF-AAS sind, da sie in den eingesetzten Massen zur Kontaminierung des Graphitofens bzw. der Graphitkontakte führen und diese für die jeweilige Analytbestimmung unbrauchbar machen [84]. Beispiele sind die Bestimmung von Bi in Ge-

genwart von Ni- und Cu-haltigen chemischen Mischmodifizierern und der Einsatz von Ni-haltigen Mischmodifizieren bei der Tl-Bestimmung [85]. Auch sollte bei der Wahl des chemischen Modifizierers dessen möglicher Beitrag zu Untergrundabsorption sowie dessen Auswirkungen auf die Rohrlebensdauer bedacht werden [84]. So sind La- oder Fe-, aber auch phosphathaltige chemische Modifizierer aufgrund ihrer stark korrodierenden Wirkung ungeeignet bzw. umstritten [86, 87].

Gute chemische Modifizierer sind leicht reduzierbare Metalle (Pd, Ir, W) und in der Lage, bereits im Trocknungsschritt einige μm in den Graphit einzudringen [88-90]. Sie dringen nicht in dem Maße ein wie korrosive Matrices (La) oder ineffektive Modifizierer (Nb). Die Analytstabilisierung findet in Oberflächennähe statt [91]. Sie weisen ebenfalls die Eigenschaft als Universalmodifizierer auf. Dadurch kommt ihnen in der simultanen Multielement-GF-AAS eine sehr wichtige Rolle zu. In der Multielementbestimmung ist es von großer Bedeutung, den einzelnen Analyten im betrachteten Elementsatz möglichst gleichermaßen gerecht zu werden. Chemische Modifizierer auf Grundlage von Platingruppenelementen [92-95], welche nicht im gleichen Ausmaß Gegenstand der Spurenanalytik sind, sowie $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [96] sind dagegen Reagenzien der Wahl. Letzteres ist zudem als Veraschungsreagenz von Bedeutung [97]. Insbesondere Platingruppenelemente sind für eine Vielzahl von Elementen geeignet und erfüllen so ein wichtiges Kriterium für die Multielementbestimmung, auch wenn sie seit einigen Jahren eine steigende Aufmerksamkeit erfahren [3]. Eines von mehreren Beispielen ist die Untersuchung von Klärschlammproben auf Platingruppenmetalle durch Gürleyen im gleichen Labor, in welchem die Analysen für die vorliegende Arbeit durchgeführt wurden [98].

Allerdings besteht bei Verwendung chemischer Modifizierer grundsätzlich die Gefahr eines Analyteintrages. Das Problem schlechter Nachweisgrenzen aufgrund hoher Blindwerte bei Einsatz von Modifizierern wird in mehreren Arbeiten angesprochen [99-101]. Um dies zu vermeiden, wird eine allerdings zeitaufwändige in-situ Dekontaminierung vorgeschlagen.

Ein weiterer geeigneter Ansatz ist die explizite Beschichtung von Graphitofen bzw. Plattform durch chemische Modifizierer. Diese werden als chemische Permanentmodifizierer bezeichnet. Die Beschichtung erfolgt durch Imprägnierung [102, 103], Kathoden-Sputtering [94, 104] oder mittels Elektrolyse [95]. Die Vorteile von chemischen Permanentmodifizierern liegen im schnellen Analysenablauf sowie im fehlenden Kontaminanteneintrag (diese werden bei der Auftragung des Modifizierers eliminiert.) [26]. Was den Stabilisierungsmechanismus der chemischen Modifizierer betrifft, so gab und gibt es eine Reihe von Vorschlägen, die von anderen Autoren jedoch angezweifelt werden. So führen einige Arbeitsgruppen die Existenz von Partikeln auf der Graphitoberfläche, welche die Analytstabilisierung während der Pyrolyse

und verzögerte Verdampfung während der Atomisierung bedingen, an [105]. Andere hingegen erklären die Analytstabilisierung mit der Bildung von intermetallischen Verbindungen oder Legierungen [106, 107, 108]. Aufgrund des Modifizierer-Analyt-Massenverhältnisses von 1000:1 bis 100000:1 erscheint die Bildung von intermetallischen Verbindungen oder thermisch stabiler Legierungen, für welche ein Massenverhältnis zwischen 1:1 und 100:1 erforderlich ist [109], fraglich. Anderslautende Berichte verschiedener Autorenkreise beruhen auf dem Vorliegen von Modifizierer-Analyt-Massenverhältnissen bzw. absoluter Modifizierer- und Analytmassen, welche für GF-AAS-Messungen untypisch sind. Sie waren 1000 bis 10000 mal höher als jene, die in der GF-AAS eingesetzt werden. Die geringe Empfindlichkeit der zur Untersuchung der im Graphitofen ablaufenden Mechanismen eingesetzten Techniken Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), Sekundärelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) und Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffractometry, XRD) machten dies unerlässlich.

Dagegen ist die Bildung fester Lösungen möglich [110]. Mehrere Fachkreise schlagen hinsichtlich des Geschehens im Graphitrohr während der verschiedenen Stadien des Temperaturprogramms die folgende Beschreibung vor [90]:

- Probenzugabe und Trocknungsschritt: Nach der Probenzugabe bzw. während des Trocknungsschrittes dringen einerseits Analyt- und Modifiziererspezies (soweit es sich nicht um chemische Permanentmodifizierer handelt) ca. 10 µm in den Pyrographit ein. Die Migration wird durch die poröse Struktur des Pyrographit ermöglicht und erfolgt durch Kapillarkräfte [111-113]. Andererseits bedingt die Topographie des Pyrographits eine Anlagerung des chemischen Modifizierers und Analyten an niedrigliegenden Stellen, während exponierte unbedeckt bleiben [114]. Nitrate werden teilweise in die entsprechenden Oxide überführt. Eine Ausnahme bildet z. B. das auch als chemischer Modifizierer verbreitete $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [115]. Chemische Modifizierer auf Platingruppenmetallbasis werden teilweise als Oxide interkaliert und bilden mit den Analyten Mischoxide. Chemische Permanentmodifizierer, welche refraktäre Elemente wie W enthalten und als Carbide vorliegen, werden an ihrer Oberfläche oxidiert und bilden ebenfalls mit den Analyten entweder Mischoxide oder Heteropolysäuren [116].
- Pyrolyseschritt: Während der Pyrolyse werden platingruppenmetallhaltige chemische Modifizierer bzw. andere Oxide zum Element reduziert. Mit der Probelösung eingegebene chemische Modifizierer auf Grundlage von Platingruppenmetallen werden verstärkt interkaliert bzw. in tiefere Graphitschichten (z. B. Pd 20-30 µm unterhalb der Oberfläche) verlagert, während die Tiefenverteilung der Analyten konstant bleibt. Carbidbildende che-

mische Modifizierer hingegen wirken über ihre Oberfläche durch die Bildung von stabilen Oxidbronzen oder Heteropolyverbindungen mit den Analyten stabilisierend.

- Atomisierungsschritt: Die Atomisierung erfolgt durch Bruch der kovalenten Analyt-Modifizierer-Bindungen, Diffusion des Analyten und dessen Verdampfung [110]. Chemische Modifizierer auf Basis refraktärer Elemente, welche mit den Analyten Oxoverbindungen eingehen, werden unter Bildung von CO reduziert. Letzteres vermag die Analyten in die Dampfphase zu überführen [90].

Es ist ein Zusammenspiel zwischen den höheren Graphitschichten und den in ihnen interkalierten chemischen Modifizierern, die eine stabilisierende Wirkung ausüben.

Etwaige Partikel chemischer Modifizierer an der Oberfläche können die Analyten nicht stabilisieren. Dafür wären die Diffusionskoeffizienten in flüssigen Metallen zu hoch [117].

Selbst bei Fehlen des auf der Oberfläche befindlichen Anteils, d. h. bei alleinigem Vorliegen des chemischen Modifizierers in interkalierter Form, ist dessen stabilisierende Wirkung feststellbar [118].

2.5 Chemismus der ausgewählten Elemente

Das Verhalten von Analyten in Form ihrer Metallsalze während des Ablaufs des Temperaturprogramms lässt sich im Allgemeinen mit der folgenden Abb. 2.5.1 beschreiben:

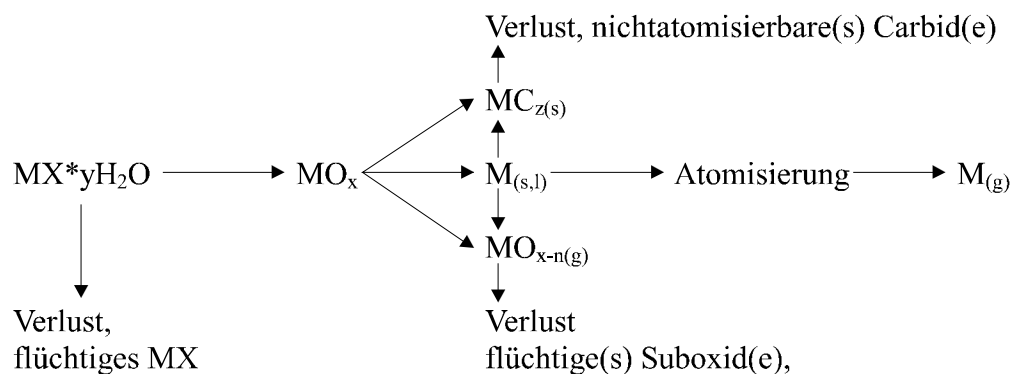


Abb. 2.5.1: Wahrscheinliche Reaktionswege im Graphitofen

In vielen Fällen erfolgt die Zersetzung von Metallnitraten über die Gleichung $2 M(NO_3)_2 \rightarrow 2 MO_{(s)} + 4 NO_{2(g)} + O_{2(g)}$ [119].

Eine Ausnahme bildet beispielsweise hydratisiertes $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Dieses wird zunächst zu basischem Nitratsalz überführt wird, welches bei höheren Temperaturen zu $\text{CuO}_{(s)}$ zersetzt wird.[119].

Im Folgenden wird das Verhalten der untersuchten Elemente im Graphitofen behandelt, wobei manche, die sich in ihren Eigenschaften sehr ähneln, gemeinsam betrachtet werden.

2.5.1 Tl, Bi, Sb

Die Mikrostruktur des Graphits beeinflusst in hohem Maße die Reduktion von oxidbildenden Elementen [120, 121, 122]. In pyrolytisch beschichteten Graphitrohren verbleiben die Metalle vornehmlich auf der Oberfläche, während in unbeschichteten Öfen die Metalle interkaliert werden, was der Grund für ihre merkliche Stabilisierung ist. Der entscheidende Schritt bei der Bestimmung oxidbildender Elemente ist die Reduktion der betreffenden Oxide durch den Graphit. Auf der Oberfläche pyrolytisch beschichteter Rohre liegen viele C-Atome mit ungesättigten Valenzen vor, sogenannte aktive Stellen. Diese aktiven Stellen neigen zur Bildung von Bindungen mit dem Sauerstoff der Oxide, die auf diese Weise zu Suboxiden (soweit diese existieren) oder direkt zu den Metallen reduziert werden.

Alle Hinweise laufen darauf hinaus, dass Tl bei 430 °C als Tl_2O_3 vorliegt. Oberhalb dieser Temperatur wird es über das flüchtige Tl_2O zu Tl reduziert.

Die Graphitrohroberfläche kann durch eine O_2 -Behandlung modifiziert werden. Das in das Rohr eingegebene O_2 lagert sich an die aktiven Zentren und reagiert mit diesen bei 2200 °C zum flüchtigen CO. Nach der O_2 -Behandlung befinden sich keine aktiven Zentren mehr auf der Graphitoberfläche, so dass während der Vorbehandlung keine flüchtigen Suboxide entstehen können. Das Tl_2O_3 wird nicht, wie beim unbehandelten Rohr über ein Suboxid, sondern bei höheren Temperaturen direkt zum Metall reduziert. Daher setzen die Verluste während der Vorbehandlung erst ab einer Temperatur oberhalb von 1000 °C ein [120, 121, 122].

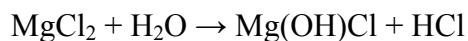
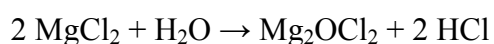
L'vov stellte bei der Verdampfung von Tl die Existenz von Tl_2C_2 fest [123].

Šramkova et al. führen in einer Arbeit die Verluste von Tl unterhalb von 300 °C auf deren Verdampfung in Form von TlNO_3 zurück [124].

In Gegenwart von Cl^- führen zwei Vorgänge zu Minderbefunden. Einerseits kann sich während des Pyrolyseschrittes TlCl oberhalb von 400 °C verflüchtigen, andererseits rekombinieren Cl und Tl während des Atomisierungsschrittes in der Gasphase zu undissoziiertem TlCl (welches eine hohe Dissoziationsenergie von $88 \pm 0,5$ kcal/mol aufweist), das sich damit der Messung entzieht [125-127].

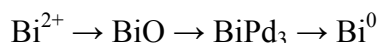
Bei einer Pyrolysetemperatur von bis zu 930 °C liegt Sb im Graphitrohr als Sb₂O₃ vor, welches durch Hydrolyse der Antimonchloride entstanden ist. Es wird oberhalb dieser Temperatur durch den Kohlenstoff des Graphitrohrfens zu Sb reduziert. Es wird während des Pyrolyseschrittes aus dem Ofen ausgetrieben. Die Bildung von SbO konnte mit Hilfe der Molekülabsorptionsspektrometrie nachgewiesen werden [120].

Morishige et al. stellen in [128] eine Stabilisierung von Sb durch Pd fest, bedingt durch die Bildung von intermetallischen Komponenten, welche den Dampfdruck von Sb verringern. Der Zusatz von Mg neben Pd reduziert die sonst auftretende Cl⁻-Interferenz. Dies wird der hohen Cl⁻-Affinität des Mg²⁺ zugeschrieben, der sich oberhalb von 150 °C folgende Reaktionen unter HCl-Freisetzung anschließen:



Bi weist das in [120, 121, 122] festgestellte Verhalten auf [122]. Verschiedene Bi-Spezies, insbesondere das Metall selbst sowie dessen Chloride, werden teilweise bei 300-400 °C verflüchtigt. Aufgrund der gezwungermaßen niedrigen Pyrolysetemperaturen ist die Untergrundabsorption auf der 223,1 nm-Linie sehr hoch [129]. Einige Matrix / Analytmodifizierer erwiesen sich bei höheren Pyrolysetemperaturen als Bi-stabilisierend. Als Beispiele seien hierzu angeführt: 0,05% w/v Ni(II) (maximale Pyrolysetemperatur: 1000 °C, Stabilisierung möglicherweise über eine Ni/Bi-Komponente) [130], wässrige NH₃-Lösung (maximale Pyrolysetemperatur: 800 °C; Entfernung des in der Probenlösung Cl⁻ über NH₄Cl) [131], 1-2 % v/v wässrige H₂SO₄-Lösung (470-550 °C) [132]. Bei Letzterem werden leichtflüchtige Bi-Spezies in Bi₂O₃ überführt.

In einer von Kim und Choi durchgeführten röntgendiffraktometrischen Studie [108] wurde gezeigt, dass die Stabilisierung von Bi durch Pd über die Bildung einer Legierung der Zusammensetzung BiPd₃ erfolgt:



2.5.2 Pb

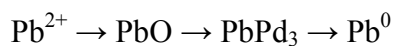
Pb(NO₃)₂ wird von der Oberfläche gebunden und bei 220 °C zu oberflächengebundenem PbO überführt. Dieses wird dann ohne Bildung von Suboxiden ab 320 °C direkt zum Blei reduziert [133].

Bei Zugabe von Ammoniumdihydrogenphosphat wird eine oberflächengebundene Pb-Phosphat-Spezies gebildet, welche bei 877 °C in oberflächengebundenes PbO überführt und im

weiteren Verlauf zu Pb^0 reduziert wird. Eloi et al. haben über die Rutherforddrückstreuung bei Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 350 °C und 910 °C die Existenz einer oberflächengebundenen Pb-Phosphat-Spezies ($\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) festgestellt [134].

Yang et al. stellten unter Anwendung der SEM, XPS und XRD fest, dass Pb mit überschüssigem Pd intermetallische Lösungen bilden. Sie nahmen an, dass die Analytatomen solange im Gitter verblieben, bis die Temperatur hoch genug sei, um es aufzubrechen. Untersuchungen mit der XPS wiesen auf das Vorliegen von Pb-Oxiden auf der Pd-Oberfläche hin, wodurch die Analyten selbst bei höheren Temperaturen stabilisiert wurden [135].

Wie bei Bi stellten Kim und Choi auch bei Pb in Gegenwart von Pd die Bildung einer Legierung der Zusammensetzung PbPd_3 fest:



2.5.3 Cd

Das Problem in der Cd-Bestimmung mittels GF-AAS beruht auf der Leichtflüchtigkeit des Analyten sowie in der niedrigen Wellenlänge. Diese Eigenschaften führen zu Analytverlusten während der Pyrolyse sowie zu Beginn der Atomisierung, zu einer signifikanten Untergrundabsorption sowie zu ausgeprägten Matrixeffekten [136].

Gemäß [137] wurde $\text{CdO}_{(s)}$ als Pyrolyseprodukt mittels XPS nachgewiesen. Durch eine konzertierte Reaktion wird $\text{Cd}_{(g)}$ freigesetzt. Bei Erhöhung der Atomisierungstemperatur kommt es verstärkt zu einer Freisetzung von CdO von der kondensierten Phase mit anschließender Gasphasendissoziation [137].

Slavin et al. berichten von der Stabilisierung von Cd durch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ oder Mg-Phosphat [138].

Die Gegenwart von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ führt laut [134] (analog zum Pb) zu einer oberflächengebundenen Cd-Phosphat-Spezies ($\text{CdO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$).

Morishige et al. stellten (wie bei Sb [128]) auch bei Cd dessen Stabilisierung durch Pd während der Pyrolyse infolge Bildung intermetallischer Komponenten.

2.5.4 As

Die Analysenmethode der Wahl für As (sowie Sb, Bi und Se) ist normalerweise die Hydridbildungstechnik [139, 140]. Wichtig für eine störungsfreie Bestimmung mit dieser Technik ist das Vorliegen der Analyten in niedrigen Oxidationsstufen. Allerdings wird diese Voraussetzung in Gegenwart zahlreicher Matrices (insbesondere organischer Bestandteile) nicht erfüllt,

so dass die Untersuchung der Anwendbarkeit der „herkömmlichen“ GF-AAS geboten erscheint. In der Tat gab es auf diesem Gebiet mehrere Untersuchungen [139, 140].

Aber auch bei dieser Technik wird der Analytiker bei der As-Bestimmung (neben der ohnehin geringen Empfindlichkeit) mit der hohen Störanfälligkeit in Gegenwart zahlreicher Matrices konfrontiert [139, 141]. Deren unvollständige Entfernung ist die Ursache für ein mögliches Scattering des Arsensignals. Zum einen sind bei der im tiefen UV-Bereich liegenden Wellenlänge von 199 nm viele Störsignale zu erwarten. Zum anderen erweist sich die Chemie des Arsens bei dessen Bestimmung in vielen Fällen als hinderlich. Es gibt eine Reihe leicht flüchtiger Arsenspezies wie Organoarsenverbindungen, Arsenhalogenide und Arsenoxide [139, 141]. So haben z. B. von Saeed et al. [142] durchgeführte Untersuchungen mit radioaktivem As in phosphathaltiger Matrix Analytverluste schon bei 120 °C ergeben. Laut Akman et al. wird As in Form seines Monoxids verdampft, welches in der Gasphase dissoziiert wird [143]. Styris et al. folgerten aus ihren massenspektrometrischen Untersuchungen, dass die thermische Zersetzung von As_2O_3 zur Bildung von AsO, höheren Arsenoxiden sowie einer kondensierten As-Phase führt [144]. Letztgenanntes polymerisiert und sublimiert als Dimer.

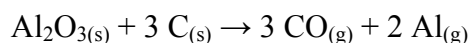
Die Gegenwart von PdO verhindert entweder durch Bildung fester Lösungen oder einer Mischphase $\text{Pd}_x\text{As}_y\text{O}_m$ die Entstehung leichtflüchtiger Spezies.

McAllister führt die Existenz von As_4O_6 in der Gasphase an [145]. Verluste rührten von langen Haltezeiten während des Trocknungsschrittes her. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Messungen im Vakuum durchgeführt wurden, also unter Bedingungen, die nicht jenen der GF-AAS entsprechen.

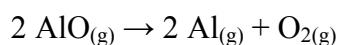
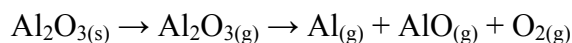
2.5.5 Al

Der Bildungsmechanismus von absorptionsfähigem Al war und ist der Gegenstand kontroverser Diskussionen.

Nach Campbell und Ottaway wird $\text{Al}_{(\text{g})}$ durch eine carbothermale Reduktion gebildet [146]:



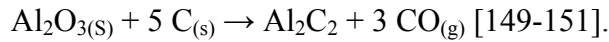
Sturgeon et al. waren der Ansicht, dass die Bildung von gasförmigem Al durch die thermische Zersetzung der Oxide über folgende Reaktion erfolgt [147]:



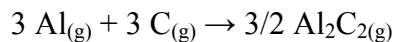
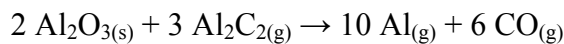
Wendl et al. stellten auf röntgenographischem Wege bis zu einer Temperatur von 1650 °C Al_2O_3 fest, dagegen kein metallisches Al. Die Al-Extinktion blieb bis $T_{\text{Pyr}} = 1400$ °C konstant. Die Autoren schlossen daraus, dass der Al-Dampf im Atomisierungsschritt nicht durch

Reduktion von Al_2O_3 entsteht, sondern durch dessen Zersetzung. Der Reduktionsprozess ist in diesem Temperaturbereich thermodynamisch unwahrscheinlich. Es gab experimentell keinen Hinweis auf die Bildung flüchtiger Suboxide wie AlO [148].

Auch L'vov et al. betrachtete die Entstehung von AlO als wenig wahrscheinlich, im Gegensatz zur Carbidbildung nach



Dieses ist in eine carbothermale Reduktion nach dem folgenden selbstkatalytischen Prozess involviert:



Eventuelle Al-Analytverluste wären in der Entstehung der in den obigen Reaktionsgleichungen aufgeführten gasförmigen Al-Spezies und deren Austrag begründet.

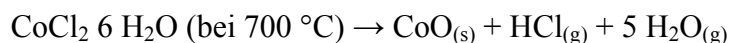
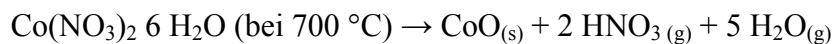
2.5.6 Co, Ni, Mn und Cu

Agget und Sprott folgerten anhand der von ihnen ermittelten Erscheinungstemperaturen von Co und Ni bei der Atomisierung in einem Tantal- oder Graphitatomisator, dass die carbothermale Reduktion ein wichtiger Schritt im Atomisierungsprozess ist [152].

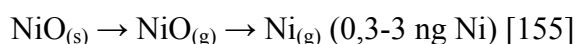
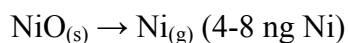
L'vov schließt aus der Betrachtung der Zersetzungstemperaturen und Aktivierungsenergien der Oxide Co (ohne Modifizierer), dass sich die Werte mit einem Reaktionsmechanismus in Einklang bringen lassen, bei welchem eine dissoziative Verdampfung der Oxide mit gleichzeitiger Kondensation des Metalls an der Metall / Metalloxidgrenzfläche erfolgt [153].

Aus den experimentellen Daten von McNally und Holecombe geht hervor, dass Co als einzelne Atome desorbiert wird [154].

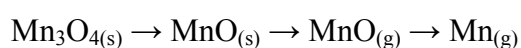
Zunächst erfolgt bei 700 °C die Überführung des $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bzw. CoCl_2 zum CoO :



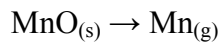
Rojas et al. schreiben der Reduktion von NiO zwei Reaktionswege zu, abhängig von der Ni-Masse:



Im Falle des Mn erfolgt die Verdampfung von aus Mn-Verbindungen gebildeten Aggregaten auf der Oberfläche. Vieles spricht für die Freisetzung erster Ordnung von molekularen Spezies (z. B. Oxide):



Dies wurde von Akman et al. bestätigt [156]. Sie betonten, dass es hierzu einer schnellen Aufheizgeschwindigkeit bedarf. Bei langsamem Aufheizen erfolgt eine vollständige Reduktion des Oxids schon in der kondensierten Phase:

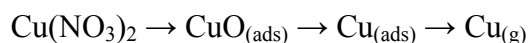


Byrne et al. nutzten die ETV-ICP-MS, um den Einfluss von MgCl_2 als Interferent auf die Mn-Bestimmung zu untersuchen [157]. Sie stellten fest, dass oberhalb von 700 °C schon während des Pyrolyseschrittes Verdampfungsverluste von Mn (Bildung von MnCl_2) auftreten. Unterhalb von 700°C wird Mn während des Atomisierungsschrittes der Bestimmung entzogen, ebenfalls durch Bildung von MnCl_2 .

Desweiteren zeigte die gleiche Arbeitsgruppe, dass NaCl bei gleicher Versuchsanordnung nur während des Atomisierungsschrittes als Interferent wirkt, denn die Erscheinungszeit des Chlorid entspricht dem des Mn [158].

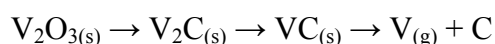
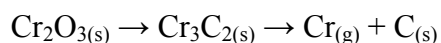
İnce-Tekgöl und Akman studierten den Gesamteffekt von NaCl und MgCl_2 bei der Mn-Bestimmung [159]. Sie stellten fest, dass bei einer Kombination beider Salze die Interferenz durch NaCl mit steigender Pyrolysetemperatur reduziert wird, da das durch Hydrolyse aus dem MgCl_2 hervorgegangene MgO auf den Analyten stabilisierend wirkt.

Wang et al. untersuchten mit Hilfe der thermalen Desorptionsmassenspektrometrie, der Atomabsorptionsspektrometrie sowie von Computer-Simulationsprogrammen die Atomisierung von einer Graphitoberfläche. Die Cu-Atomisierung ist ein Desorptionsprozess, welcher einer Kinetik erster Ordnung gehorcht. Für eine wässrige $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, welche in ein Graphitrohr injiziert wurde, lässt sich während des Ablaufs des Temperaturprogramms folgender Gang angeben [160]:



2.5.7 Cr und V

Wendl und Müller-Vogt stellten für die Elemente Cr und V mittels Röntgendiffraktometrie fest, dass diese im Graphitrohr Carbide bilden [161]. Folgende Reaktionswege wurden vorgeschlagen:



Dabei lag die Erscheinungstemperatur von $\text{Cr}_{(g)}$ oberhalb von 1500 °C, während die Bildung von $\text{V}_{(g)}$ oberhalb von 1700 °C erfolgte.

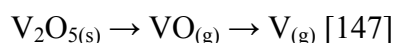
Die für Cr gewonnenen Erkenntnisse wurden von Deng und Wang mittels Röntgendiffraktometrie, Auger-Elektronenspektroskopie (Auger electron spectroscopy, AES) sowie Photoelek-

tronenspektroskopie zur chemischen Analyse von Festkörpern (Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) bestätigt [162].

Hinsichtlich der Bildung stabiler Cr- bzw. V-Carbide ist es wichtig, dass die Vorbehandlungszeit hinreichend lang ist, um die Carbidbildung zu ermöglichen [161].

Bei einem von Fonseca et al. angewandten zeitlich verkürzten Temperaturprogramm wurde Cr_2O_3 im Graphitrohrföfen bei 1200-1300 °C zersetzt und als Suboxid verdampft. Ein Vergleich des Cr-Analysesignals mit dem Massenspektrum ergab, dass die Erscheinungstemperatur von CrO bei 1380 °C liegt [163].

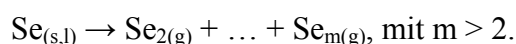
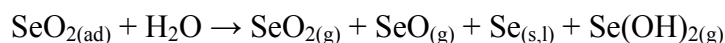
Auch beim V wird die Carbidbildung durch Beeinflussung (d. h. Verkürzung) des Temperaturprogramms unterdrückt. Sturgeon et al. führen unter GF-AAS-Bedingungen die Bildung des gasförmigen VO, welches bei 930 °C dissoziiert wird, an:



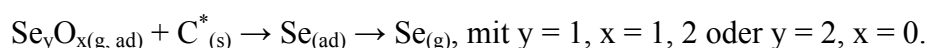
2.5.8 Se

Auch wenn die HG-AAS bei der Se-Bestimmung eine hohe Bedeutung hat, findet in dieser Hinsicht auch die GF-AAS vielfach Anwendung [164].

Styris et al. führen für das Se folgende mögliche, bei 130 °C ablaufenden, Reaktionen auf [165]:



Oberhalb von 1300 °C erfolgt die Se-Freisetzung unter Beteiligung aktivierter C-Stellen:



Ergänzend zu Styris et al. [165] beschreiben Fischer und Rademeyer einen zweistufigen Mechanismus, bestehend aus der Gasphasendissoziation des SeO_2 und der Se-Desorption von den C-Stellen [166].

Lamoureux et al. untersuchten mit Hilfe der Röntgenstrahlenfeinstrukturspektroskopie (X-ray fine structure spectroscopy, XAFS) die Wirkungsweise des Pd-Modifizierers bei der Se-Bestimmung. Diese Analysenmethode gestattet eine Bestimmung von Phasen auf pyrolytisch beschichtetem Graphitpulver, wobei die jeweiligen Komponenten in für graphitrohratomabsorptionsspektrometrischen Messungen typischen Massen vorliegen. Sie wiesen die Bildung von $\text{Se}_x\text{Pd}_y\text{O}_z$ und Se_xPd_y nach, ohne allerdings die genaue Stöchiometrie ermitteln zu können [167].

Analytverluste des Se treten durch die Bildung flüchtiger Verbindungen wie Se_2 , SeO_2 , SeO , Se(OH)_2 und Chloride des Se auf [165, 168]. Bei Letzterem ist die Bildung von Se_2Cl_2 mit

einem Siedepunkt von 127 °C oder SeCl_4 , welches bei 196 °C sublimiert, denkbar [169]. Dies wird durch den Matrixaustrag während des Pyrolyseschrittes gefördert [170].

2.6 Arbeiten mit dem SIMAA 6000

Es sind eine Reihe von Arbeiten mit dem SIMAA 6000 bekannt (Tab. 2.6.1). Zum einen kam das Gerät bei Studien zum Einsatz, bei denen das Hauptaugenmerk allerdings nicht der Simultanbestimmung mehrerer Elemente galt. In [171-174] werden Einzelelementbestimmungen beschrieben. Andererseits sind auch simultane Zwei- [181-183, 185, 187, 189, 190], Drei- [180, 184, 186, 188, 191], Vier- [175, 179], Fünf- [176, 177] und gar Sechselementbestimmungen bekannt [2, 178]. Direkte simultane Fünf- bzw. Sechselementbestimmungen wurden mit weitgehend matrixfreien bzw. unkritische Matrices enthaltenden Lösungen durchgeführt, so dass sich die jeweiligen Temperaturprogramme einfach ermitteln ließen und die Kompromissbedingungen dem Grundsatz „Pyrolysetemperatur des leichtflüchtigen und Atomisierungstemperatur des schwerflüchtigen Elements“ entsprachen. Direktuntersuchungen von Proben komplexer Matrices bezogen sich auf die Simultanbestimmung von maximal drei Elementen, welche oftmals ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufwiesen.

Tab. 2.6.1: Anwendungen des SIMAA 6000 ¹

Matrix	Elemente	Probenvorbereitung	Modifizierer	T _{Pyr} , T _{At} [°C]	Lit.
Trinkwasser	Cr	Ansäuern mit HNO _{3(aq)}	Mg(NO ₃) ₂	1300, 2300	[171]
	Ni		ohne	1100, 2300	[171]
Urin	Cd	Säureaufschluss	Pd/NH ₄ NO ₃	600, 1300	[172]
Urin	Ni	Erhitzen (95 °C)	-	n. a.	[173]
Vollblut	Cd		HNO _{3(aq)} , Mg(NO ₃) ₂ ,	500, 2000	[174]
	Pb		Pd(NO ₃) ₂	600, 2000	[174]
Trinkwasser	Cd, Pb, Ag, Sb	Ansäuern mit HNO _{3(aq)}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	400, 1900	[175]
Trinkwasser	Cd, Pb, Cu, Ni, Cr	Ansäuern mit HNO _{3(aq)}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	400, 1800	[176]
Trinkwasser	Cu, Mn, Se, As, Sb	Ansäuern mit HNO _{3(aq)}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	1400, 2100	[177]
Säuren, Filmentwicklungs-lösungen	Pb, Cu, Al, Ni, Fe, Ca	-	Pd/Mg(NO ₃) ₂	350, 2500	[2]
				350, 2500	
Ethanol	Cu, Mn, Al, As, Ni, Fe	Ansäuern mit HNO _{3(aq)}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	1200, 2200	[178]
wässr. Lös. (o. Matrix), Böden, Pflanzen, tierisches Gewebe	Cd, Pb, Cu, Co	Div. Aufschlussmethoden	-	o. Pyr; T _{At} = 2300 °C	[179]
wässr. Lös. (o. Matrix)	Cu, Mn, Ag Cu, Co, Cr Mn, Co, Ni Cr, V, Mo	-	mit / ohne Pd/ Mg(NO ₃) ₂	400, 2100 800, 2300 700, 2300 1300, 2450	[180]
Obst, Gemüse	Cd, Pb	HNO ₃ -Mikrowellenaufschluss	NH ₄ H ₂ PO ₄ /Mg(NO ₃) ₂	700, 1600	[181]
Wein	Cd, Pb	1:1 Verdünnung mit HNO _{3(aq)}	Pd/Mg(NO ₃) ₂	400, 600, 1800	[182]
Serum Blut Urin	Cr, Ni		-		[183]
	Cd, Pb Cd, Pb		NH ₄ H ₂ PO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄		
Serum	Cu, Zn, Fe		-	700, 2300	[184]
Urin	Mn, Co	1:1 Verdünnung mit 2% HNO _{3(aq)} bzw. 0,05% Triton-X 100	Mg(NO ₃) ₂	800, 1270, 2560	[185]
Bi ₂ TeO ₅	Cr, Mo, V	Säureaufschluss mit HCl _{aq} ; Verdünnung	TAC	1300, 2450	[186]
Urin	Mn, Cr	1:1 Verdünnung mit 2% HNO ₃ bzw. 0,05% Triton-X 100	Mg(NO ₃) ₂	800, 1300, 2500	[187]
Seewasser	Cu, Co, Ni	Anreicherung	-	1200, 2300	[188]
Seewasser	Mo, V	-	NH ₄ H ₂ PO ₄ /Mg(NO ₃) ₂	1300, 2400	[189]
				1400, 2400	
				1400, 2400	
Seewasser	Cu, Mn	-	Pd, Pd/Mg(NO ₃) ₂	1200, 2300	[190]
Seewasser	Cu, Mn, Mo	-	Mg(NO ₃) ₂	1250, 2400	[191]
			Pd(NO ₃) ₂	1200, 2400	
			Pd/Mg(NO ₃) ₂		

¹ Bei einigen Arbeiten setzte sich der Pyrolyseschritt aus zwei Teilschritten zusammen [182, 185, 187] oder es erfolgte eine Atomisierung direkt nach der Trocknung [179]

3 Problemstellung

Die Anwendung der simultanen Multielement-AAS erfordert Kompromissbedingungen: Bei einer Eielementbestimmung mittels GF-AAS werden für das betreffende Element optimale Analysenbedingungen (diese umfassen: Temperaturprogramm, Art und Menge des Modifizierers, Schutz- / Reaktivgaszusammensetzung- und volumenstrom) entwickelt.

Bei der simultanen Multielement-GF-AAS hingegen muss den Analysenbedingungen mehrerer zu bestimmender Analyte Rechnung getragen werden.

Die Bedeutung dieser Untersuchungsmethode ist umso höher einzustufen, je mehr Elemente, die sich in ihren Eigenschaften stark voneinander unterscheiden können, in einer Simultanbestimmung erfasst werden können. Dem geht ein intensives Studium der betreffenden Analysenparameter voraus.

Diese sind gewöhnlich

- Trocknungstemperatur,
- Pyrolysetemperatur,
- Atomisierungstemperatur,
- Aufheizgeschwindigkeiten,
- Haltezeiten,
- Chemische Matrixmodifizierer,
- Verdünnung der Analysenlösung,
- Standard- oder pyrobeschichteter Graphitofen,
- Arbeiten mit oder ohne Plattform,
- Art der Untergrundkorrektur.

4 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Möglichkeiten einer simultanen Multielementbestimmung mit einem kommerziell erhältlichen Simultan-Multielement-Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometer untersucht werden. Es wird die Simultanbestimmung möglichst vieler (unter Umständen sich in ihren Eigenschaften voneinander stark unterscheidenden) Elemente in einer komplexen Matrix angestrebt, um den zeitlichen Nachteil unter Beibehaltung der Vorzüge der GF-AAS im Allgemeinen auszugleichen.

Zur Einsparung von Analysezeiten werden von einigen Autoren sogenannte schnelle Ofentemperaturprogramme vorgeschlagen [192-194]. Allerdings muss bei Anwendung zeitlich verkürzter Temperaturprogramme (mit einer Gesamtzeit von ungefähr 30 s) bei aggressiven Matrices die möglicherweise starke Verkürzung der Rohrlebensdauer bedacht werden [195].

Das Gerät ist mit einem Zeeman-Korrektursystem ausgestattet, dessen Wirken sich weder verändern, noch außer Kraft setzen lässt. Auch werden nur kommerziell erhältliche querbeheizte Graphitöfen mit integrierter Plattform verwendet, so dass sich das Hauptaugenmerk auf das Ofentemperaturprogramm, den chemischen Modifizierer sowie den Verdünnungsfaktor richten wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Verkürzung der Analysenzeiten bieten einfache Probenvorbereitungen. Zudem gehen mit Abtrenn- und Anreicherungsschritten während der Probenvorbereitung Kontaminationen durch Reagenzien und Gefäße sowie Verluste des Analyten, welche die wichtigsten systematischen Fehlerquellen in der Spurenanalytik darstellen, einher [196-198].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die letzte Form der Zeitersparnis in Betracht gezogen, d. h. es wurden möglichst Direktbestimmungen angestrebt.

Als Probenlösungen dienten zum einen synthetische wässrige Mehrelementlösungen und zum anderen Urin als einem in der Klinischen Chemie sehr bedeutsamen Untersuchungsgegenstand [199], mit einer hochkomplexen Matrix aus anorganischen und organischen Verbindungen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Beschreibung des Spektrometers

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzte Multielement-Graphitofenatomabsorptionsspektrometer ist das Modell SIMAA 6000 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen, D [200] (Abb. 5.1.1), welches über das Softwareprogramm „AA Winlab“ (Version 2.3, Perkin-Elmer, Norwalk, USA) gesteuert wird.

In den folgenden Ausführungen wird ersichtlich, dass das SIMAA 6000 in apparativer Hinsicht den Erfordernissen des STPF-Konzeptes gerecht wird.

Bei den in diesem System eingesetzten Strahlern handelt es sich um Hohlkathodenlampen (HKLs) sowie elektrodenlose Entladungslampen (EDLs) des gleichen Herstellers.

Die Strahlen von maximal vier im Lampenhalter installierten Strahlern werden über einzelne Planspiegel auf einen weiteren Spiegel, der als Strahlungsvereiniger fungiert, geleitet. Bei zwei der vier Strahlern kann es sich um Zweielementlampen handeln; somit ist eine simultane Bestimmung von bis zu sechs Elementen möglich. Damit ist die maximale Anzahl simultan bestimmbarer Elemente mittels GF-AAS, sofern nur mit Linienstrahlern gearbeitet wird, laut Sneddon und Farrah erreicht [16]. Dies ist in der Einschränkung der elektronischen Gegebenheiten (Steuerung) begründet. Zudem scheiden aufgrund von spektralen Überlappungen einige Elementkombinationen -wie zum Beispiel (Al, Cu, Mn, Ni, V); (Al, Mn, Ni, V); (Al, Cr, Cu, Ni, V); (Al, Cr, Ni, V); (Cr, Cu, Ni, Ti, V); (Cr, Cr, Ti, Ni, V); (Bi, Cr, Cu, Ni, V); (Bi, Cr, Ni, V); (Al, Bi, Cr, Ni); (Al, Cr, Ni, Ti)- von vornherein aus.

Je nach Anzahl der in Betrieb befindlichen Strahler wird einer von drei zur Verfügung stehenden Spiegeln eingesetzt. Wenn drei oder vier Lampen gleichzeitig gewählt sind, wird deren Strahlung mittels eines Spiegels mit vier Facetten kombiniert. Kommen zwei Lampen gleichzeitig zum Einsatz, wird ein Spiegel mit zwei Facetten verwendet. Beim Betrieb einer Lampe wird deren Strahlung mittels eines Planspiegels auf einen toroidalen Spiegel gelenkt. Dieser toroidale Spiegel bewirkt im Zusammenspiel mit einem Planspiegel die Fokussierung des Gesamtstrahls in den Atomisator. Ein zweiter toroidaler Spiegel wird eingesetzt, um ein zweites astigmatisches Bild (1:1) am Eingangsspalt zu produzieren. Der Eingangsspalt besteht aus einer horizontalen und vertikalen Komponente. Das tetraedrisch aufgebaute Spektrometer erfüllt die für die Kommakompensation erforderliche Czerny-Turner-Bedingung.

Der über einen Kollimatorspiegel gebündelte Strahl passiert sowohl vor als auch nach der Beugung am Echelle-Gitter ein Prisma, wodurch eine Verdoppelung der Ordnungstrennung,

d. h. eine Dispersion in zwei Dimensionen, erreicht wird. Mit dem Kameraspiegel wird jede Wellenlänge zwischen 190 nm und 900 nm auf eine der Photodioden, welche ein zweidimensionales Feld mit den Ausmaßen 3 cm mal 6 cm bilden, gerichtet.

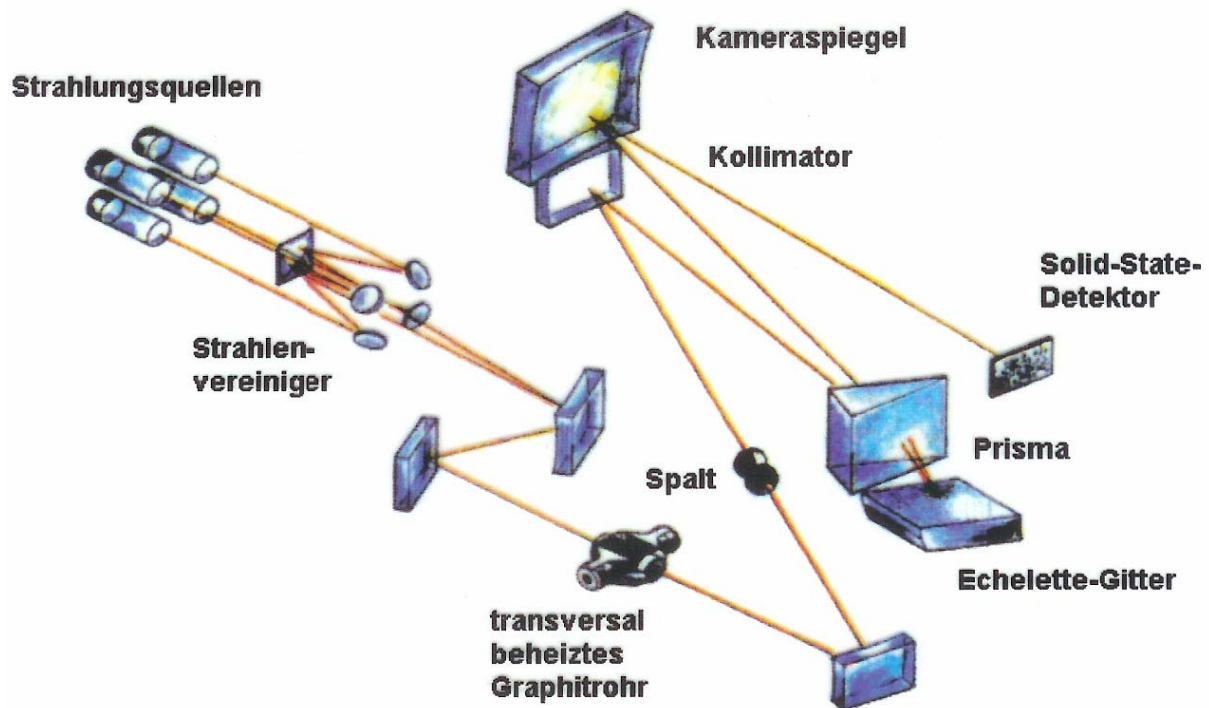


Abb. 5.1.1: Aufbau des SIMAA 6000

Diese Detektoren sind so angeordnet, dass sie auf die Wellenlängen der gebräuchlichen Elementlinien voreingestellt sind. Insgesamt 61 separate rechteckige Photodioden bilden ein Silicium-Wafer [72]. Neben ihrer Funktion als Detektoren wirken die Photodioden aufgrund ihrer Positionierung an bestimmten Stellen, entsprechend dem sich bietenden Bild nach erfolgter Trennung, auch als Wellenlängenselektoren.

Die Positionen entsprechen den primären Resonanzlinien von 39 und den sekundären Resonanzlinien von 16 Elementen. Die verbleibenden 6 dienen zum Zweck der Detektorsteuerung. Die Quanteneffizienz ist im für die AAS interessanten Bereich verglichen mit der von Photomultiplierdetektoren um einen Faktor zwischen 2 und 5 höher. Pro Messung können, wie bereits erwähnt, maximal 6 bestimmten Resonanzlinien entsprechende Photodioden erfasst werden. Bei jedem der 6 Elemente findet innerhalb von 18 ms eine sechsmalige Datenverarbeitung statt.

Die Untergrundkorrektur erfolgt mit Hilfe des indirekten longitudinalen Zeeman-Effektes. Aufgrund der longitudinalen Anordnung ist bei eingeschaltetem Magnetfeld die π -

Komponente für den Detektor nicht “sichtbar”, so dass es für deren Herausfilterung keines Polarisators, welches ein zusätzliches Rauschen hervorruft, bedarf [201].

Ein querbeheizter Graphitofen mit integrierter Plattform stellt die Atomisierungseinheit des SIMAA 6000 dar. Bei der Atomisierung von der Plattform wird die dabei benötigte Energie von der heißen Ofenwand durch die Wärmestrahlung und über das Inertgas übertragen.

Das hat zur Folge, dass die Plattform während der Aufheizphase erheblich kühler ist als die Ofenwand oder das Inertgas. Erst wenn sie ihre Endtemperatur erreicht haben, wird auch die Plattform aufgeheizt [202]. Bei dieser Arbeitsweise wird eine deutliche Annäherung an ideale Atomisierungsbedingungen, nämlich die Verflüchtigung der Probe in eine sich im thermischen Gleichgewicht befindliche Umgebung, erreicht. In dieser Phase findet keine rasche Volumenausdehnung statt, bei welcher die Analyten aus dem Graphitofen verdrängt werden, mit Minderbefunden als Ergebnis. Von der Plattform aus verflüchtigte Matrixbestandteile werden in der heißen Gasphase ebenso mit größerer Wahrscheinlichkeit dissoziiert wie in molekularer Form verflüchtigte Verbindungen des betrachteten Elements.

Der Vorteil eines querbeheizten Graphitofens liegt darin, dass er während des Atomisierungsschrittes eine weitgehend homogene Temperaturverteilung im gesamten Absorptionsvolumen aufweist. Matrix- und Analytkondensation an kühlen Stellen, die in längsbeheizten Graphitöfen zwangsläufig auftreten, werden so vermieden [13]. Mit Hilfe der CARS-Thermometrie (Coherent-Anti-Stokes-Raman-Scattering) ist zwar beim querbeheizten Graphitofen ebenfalls ein Temperaturgradient festgestellt worden. Allerdings ist dieser im Gegensatz zum längsbeheizten nicht in hohem Maße ausgeprägt [203].

5.2 **Arbeitsgeräte, Reagenzien und getroffene Vorkehrungen**

Die GF-AAS ist als nachweisstarke Analysenmethode bekannt. In niedrigen Konzentrationsbereichen fällt die Gefahr der Kontaminierung von Proben- und Bezugslösungen stark ins Gewicht. Um diese zu vermeiden, werden folgende Maßnahmen ergriffen: Lösungen werden mit Reinstwasser, entnommen aus einer Reinstwasseranlage der Firma Membra Pure (Bodenheim, D), angesetzt.

Die Herstellung von Proben- und Bezugslösungen erfolgen in einer Reinraumbank (Beck + Thies KG, Langenfeld / Rheinland, D). Diese dient auch als Abstell- und Trocknungsplatz für verschließbare Probenröhrchen, Probendosierbehälter und Pipettenspitzen, welche für den unmittelbaren Gebrauch vorgesehen sind. Verschließbare Probenröhrchen (Fassungsvermögen: 12 ml, Greiner, Frickenhausen, D) und Probendosierbehälter (Fassungsvermögen: 1,2 ml; Perkin-Elmer, Überlingen, D), beides aus Polypropylen, werden vollständig mit 5 Vol.-%iger wässriger HNO_3 -Lösung befüllt, für mindestens 24 Stunden stengelassen und mit Reinstwasser ausgespült. Pipettenspitzen werden kurz vor deren Einsatz zunächst mehrfach mit 5 Vol.-%iger wässriger HNO_3 -Lösung und anschließend mit Reinstwasser ausgespült.

Wässrige HNO_3 -Lösung (65%) der Firmen Riedel de Haën (Seelze, D) bzw. Merck (Darmstadt, D) werden vor dem Gebrauch einer Subdestillation in einer Destillationsapparatur aus Quarzglas der Firma Kürner (Rosenheim, D) unterworfen. Die erforderlichen Lösungen werden mit Pipetten der Firma Eppendorf (Hamburg, D) sowie entsprechenden Pipettenspitzen (Eppendorf, Hamburg, D bzw. Roth, Karlsruhe, D) angesetzt. Als Inertgas dient Argon 4.8 (Messer Griesheim, Krefeld, D). In einem Ausnahmefall ist auch ein Inertgas / Reaktivgasgemisch Ar/H_2 (H_2 -Anteil: 10 %; Messer Griesheim, Krefeld, D) in die Analyse integriert.

Untersuchungsgegenstand, neben den synthetischen wässrigen Lösungen, ist das Referenzmaterial Urin Seronorm™ (Produktionsnummer 403125, Sero AS, Billingstad, NO) [204], welches in gefriergetrockneter Form vorliegt und in diesem Zustand im Gefrierfach gelagert wird. Der daraus gemäß der Herstellervorschrift durch Zugabe von 5 ml Reinstwasser erhaltene flüssige Urin wird in einem PTFE-Gefäß im Kühlschrank aufbewahrt. Gleiches gilt für die nach dem ersten Verdünnungsschritt aus den Standardlösungen erhaltenen Stammlösungen bzw. Modifiziererlösungen, deren Analytgehalte im mg/l-Bereich liegen. Die aus diesen Stammlösungen erhaltenen Kalibrierlösungen werden an jedem Arbeitstag neu angesetzt.

Die im Laufe der Arbeit verwendeten weiteren Reagenzien sind in den folgenden Tab. 5.2.1-4 zusammengefasst:

Tab. 5.2.1: Lösungsmittel

Lösungsmittel	Konzentration [%]	Charakteristik	Hersteller
H ₂ O	100	Leitwert: 18,2 MΩcm	Stadtwerke Duisburg, D
HNO _{3(aq)}	65	Zur Analyse	Merck, D
HNO _{3(aq)}	65	Zur Analyse	Riedel-de Haen, D

Tab. 5.2.2: Standardlösungen

Analyt	Konzentration [g/l]	Basissubstanz	Lösungsmittel (wässrig)	Hersteller
Al	1,000	Al	0,5 mol/l HNO ₃	Kraft, D
As	1,000	As ₂ O ₃	0,5 mol/l HNO ₃	Kraft, D
Bi	1,000	Bi	1 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
Cd	1,000	Cd	0,5 mol/l HNO ₃	Kraft, D
Co	1,000	CoNO ₃	0,5 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
Cr	1,000	Cr(NO ₃) ₃	0,5 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
Cu	1,000	Cu(NO ₃) ₂	0,5 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
Mn	1,000	Mn(NO ₃) ₂	0,5 mol HNO ₃ /l	Janssen Chimica, Be
Ni	1,000	Ni(NO ₃) ₂	0,5 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
Pb	1,000	Pb	0,5 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
Sb	1,000	SbCl ₃	5 mol HCl/l	Kraft, D
Se	1,000	SeO ₂	0,5 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
Tl	1,000	TlNO ₃	0,5 mol HNO ₃ /l	Kraft, D
V	1,000	VOSO ₄	0,5 mol H ₂ SO ₄ /l	Merck, D

Tab. 5.2.3: Chemische Modifizierer

Modifizierer	Konzentration [g/l]	Basissubstanz	Lösungsmittel (wässrig)	Hersteller
Ir	1,000	H ₂ (IrCl ₆)	1 mol HCl/l	Kraft, D
Mg(NO ₃) ₂	10 (± 0,2)	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	17 % HNO ₃	Merck, D
Pd	10 (± 0,2)	Pd(NO ₃) ₂	15 % HNO ₃	Merck, D

Tab. 5.2.4: Feststoffe

Feststoff	Charakteristik	Hersteller
NaCl	Zur Analyse	Merck, D
Harnstoff	Zur Synthese	Acros, Be
Kreatinin	Zur Synthese, 99%	Acros, Be

Bei Benutzung von Ir als chemischem Permanentmodifizierer gilt für die Beschichtung des Graphitrohres folgendes Verfahren [103]:

50 µl einer H₂(IrCl₆)-Lösung (Iridiumkonzentration: 1.000 g Ir/l) werden in das Graphitrohr pipettiert; anschließend wird das in Tab. 5.2.5 zusammengefasste Temperaturprogramm angewendet. Dieser Vorgang wird bei einem unbenutzten Graphitrohr dreimal ausgeführt.

Tab. 5.2.5: Temperaturprogramm bei der Beschichtung des Graphitofens mit Ir

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	T _{Halt} [s]	V _{Ar} [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	40	250
Trocknung 2	130	20	50	250
Pyrolyse	1200	20	30	250
Atomisierung	2000	1	5	250

5.3 Notwendigkeit des Urinreferenzmaterials

Vor dem Übergang zum experimentellen Teil dieser Arbeit soll dieses Kapitel mit einigen Bemerkungen zum Urinreferenzmaterial abgeschlossen werden. Dessen Beschaffung ist kostspielig, so dass einige Autoren auf synthetischen Urin zurückgreifen, welcher mit gängigen Chemikalien wie z. B. Kreatinin, Harnstoff und NaCl angesetzt wird (z. B. [205]).

Den Vorteilen dieser Matrix, die sich aus der kostengünstigen und einfachen Herstellung des Materials ergeben, steht der wesentliche Nachteil der Diskrepanz gegenüber der Matrix einer realen Urinprobe gegenüber [206].

Die folgenden Daten bestätigen diese Aussage. Es ist ersichtlich, dass trotz der Anwesenheit elementarer Urinbestandteile, wie NaCl, Harnstoff, Kreatinin, Ammonium und Phosphat (in dem verwendeten Urinreferenzmaterial entsprechenden Konzentrationen, siehe Tabelle 5.3.1, Anhang) die Untergrundsignalfläche der vier Elemente Bi, Tl, Cd und Pb um ein vielfaches niedriger ist als im Urinreferenzmaterial (Abb. 5.3.1, 2; rot: Urinreferenzmaterial, blau: synthetischer Urin). Es folgt, dass die Verwendung von Letzterem für die Untersuchung der Leistungsfähigkeit des Spektrometers in Bezug auf die simultane Multielementbestimmung in einer komplexen Matrix wie Urin unumgänglich ist.

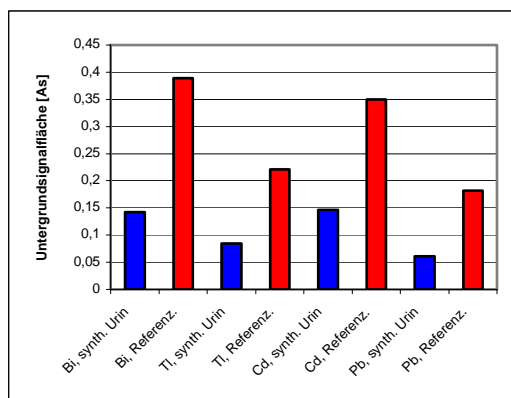


Abb. 5.3.1: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Untergrundsignalflächen, $T_{\text{pyr}} = 500\text{ °C}$

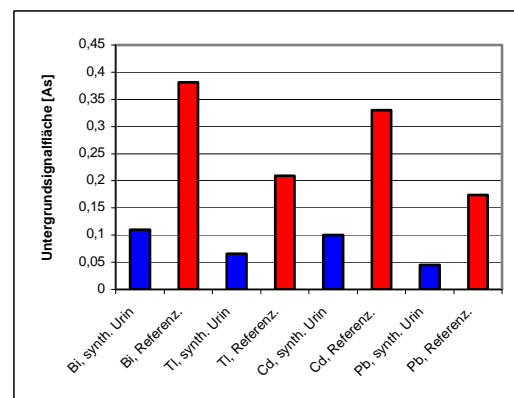
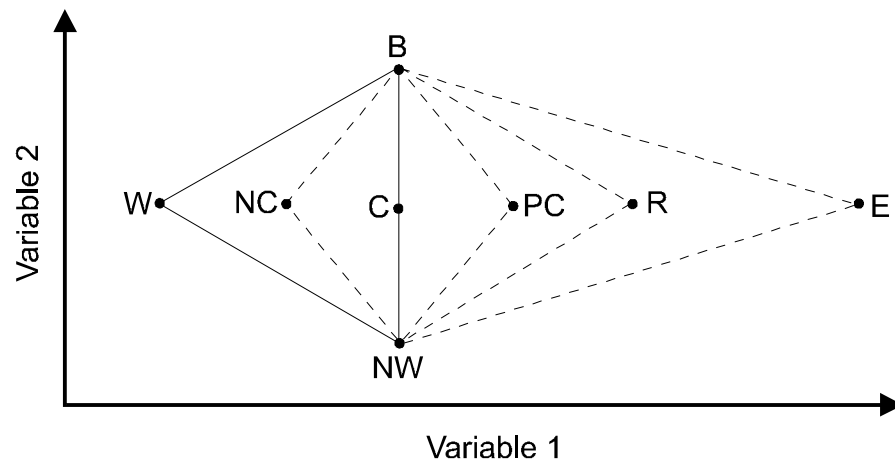


Abb. 5.3.2: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Untergrundsignalflächen, $T_{\text{pyr}} = 700\text{ °C}$

Eine abschließende Bemerkung gilt den (auf dem ersten Blick zu hohen) Analytgehalten des betrachteten Urinreferenzmaterials. Urin stellt einen Untersuchungsgegenstand dar, bei dem es erforderlich ist, die Referenzprobe mit einer bestimmten Menge der betrachteten Spurenelemente zu versetzen. Dies erleichtert die Durchführung von Optimierungsstudien an Urin, welcher im nichtdotierten Zustand in vielen Fällen sehr geringe Analytgehalte aufweist. Derartige klinische Referenzmaterialien mit erhöhten Metallgehalten können Proben eines Personenkreises darstellen, welcher hohen Umweltbelastungen ausgesetzt ist [207].

5.4 Simplexoptimierung

Will man ein optimales Temperaturprogramm für die simultane Bestimmung von mehreren Elementen erstellen, so ist es nicht ausreichend, sich nach den vom Hersteller des Gerätes angegebenen Betriebsbedingungen zu richten, da diese sich auf rein wässrige Einelementlösungen beziehen. So ist es für den Analytiker erforderlich, selbst ein optimales Temperaturprogramm zu entwickeln, welches allen Elementen eines betrachteten Elementsatzes gerecht wird. Dieser kann Elemente enthalten, die sich hinsichtlich ihrer Pyrolyse- und Atomisierungstemperatur stark voneinander unterscheiden. Das Optimierungsverfahren selbst kann langwierig sein, wenn jeweils ein Parameter unter Konstanthalten der anderen Analysenbedingungen variiert wird. Eine Möglichkeit, im Laufe einer Optimierungsreihe mehrere Parameter zu variieren, bietet das Simplexoptimierungsverfahren [208, 209], dessen man sich schon bei mehreren analytischen Fragestellungen bedient hat [210]. Ein Simplex ist ein geometrisches Gebilde, das mehrdimensional durch die Faktoren, d. h. die verschiedenen Parameter, aufgespannt wird. Die Punkte des Simplex selbst werden anhand einer immer notwendigen Zielgröße (z. B. Analytsignalabsorption bzw. deren Summe bei der Simultanbestimmung) bewertet. Diesen Simplex lässt man nun über die Wirkungsfläche wandern. Abbildung 5.7.41 zeigt, wie nach der Nelder-Mead-Methode [209] durch Reflexion, Expansion oder Kontraktion ein einfacher Simplex, aufgespannt durch zwei Faktoren, mit variabler Schrittweite über die Wirkungsfläche wandert. Die optimalen Bedingungen liegen dann im Maximum dieser Wirkungsfläche. Der Simplex wandert so lange über die Wirkungsfläche, bis ein Konvergenzkriterium erreicht ist, d. h. die Zielgröße bei weiteren Schritten des Simplex nicht mehr erhöht wird. Eine ausführliche Beschreibung liegt in [208] vor.



Mögliche neue Eckpunkte bei der Optimierung von zwei Variablen

Durchgezogene Linien: ursprünglicher Simplex

B	bester Eckpunkt
W	schlechtester Eckpunkt
NW	zweitschlechtester Eckpunkt
C	Schwerpunkt
R	Punkt, durch Reflexion von W erhalten
E	Punkt, durch Expansion von W erhalten
PC	Punkt, durch positive Kontraktion von W erhalten
NC	Punkt, durch negative Kontraktion von W erhalten.

Abb. 5.7.41: Veranschaulichung der Simplexoptimierung nach Nelder und Mealder unter Betrachtung von zwei Variablen [209]

5.5 Der Elementsatz As, Sb

Obgleich sich diese Arbeit mit der Simultanbestimmung mehrerer Elemente befasst, werden an einigen Stellen zu Vergleichszwecken Einelementbestimmungen durchgeführt. Es wird zunächst mit der Direktbestimmung von As in Urinreferenzmaterial begonnen. Grund für die Wahl des As ist dessen in Abschnitt 2.5.4 angeschnittener Chemismus, in Verbindung mit dessen hoher charakteristischen Masse und niedriger Absorptionswellenlänge, was insbesondere im Hinblick auf dessen Direktbestimmung in Urin eine besondere Herausforderung darstellt.

5.5.1 Optimierungsstudie bei der As-Bestimmung in Urin

Das in diesem Abschnitt angewandte Temperaturprogramm (Tab. 5.5.1) weist folgenden Aufbau auf; jede Messung wird dreimal durchgeführt.

Tab. 5.5.1: Direktbestimmung von As in Urin. Allgemeiner Gang des Temperaturprogramms

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	var.	var.	20	250
Atomisierung	var.	0	5	0
Reinigung	2450	1	3	250

Das auf die Plattform injizierte Gesamtvolumen beträgt 30 µl, die Pipettiersequenz setzt sich aus der Aufnahme von 15 bzw. 20 µl einer wässrigen HNO₃-Lösung (0,2 %), 5 bzw. 10 µl Urinlösung (verdünnt oder unverdünnt) sowie 5 µl einer wässrigen HNO₃-haltigen Pd/Mg(NO₃)₂-Modifiziererslösung (entsprechend einer Pd-Masse von 0,005 mg bzw. einer Mg(NO₃)₂-Masse von 0,003 mg) zusammen.

NaCl als wichtiger Bestandteil von Urin bedingt aufgrund seines breitbandig ausgeprägten Molekülabsorptionsspektrums [211] einen hohen Untergrund, erkennbar insbesondere in den Abb. 5.5.1-5. Aus Abb. 5.5.1 wird ersichtlich, dass (bei gleicher niedriger Aufheizrate von 37 °C/s) eine Pyrolysetemperatur T_{PyT} von 1300 °C zu einer kleineren Untergrundfläche (bzw. Untergrundhöhe) führt.

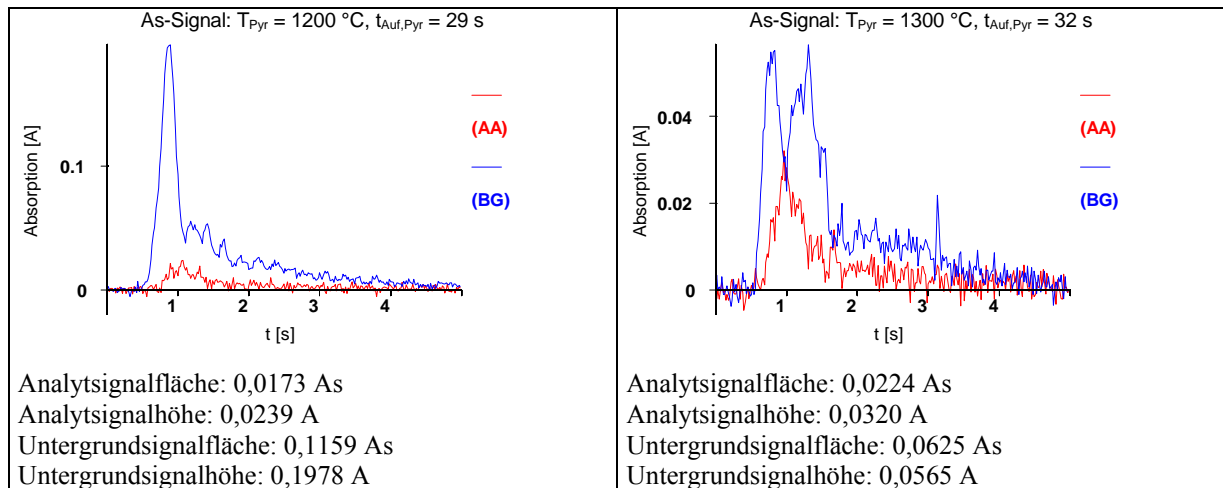


Abb. 5.5.1: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} und gleicher „niedriger“ Aufheizrate: $r_{\text{Pyr}} = 37\text{ °C/s}$, $T_{\text{At}} = 2000\text{ °C}$, $V_{\text{Urin}} = 5\text{ µl}$

Ein weiterer Parameter, der in die Überlegungen eingeht, ist das Urinvolumen V_{Urin} . Ein Urinvolumen von 5 µl ist im Falle des As in dieser Konzentration einem Volumen von 10 µl vorzuziehen. Ein erhöhter Matrixeintrag führt zu einem sehr hohen Untergrund (Abb. 5.5.2).

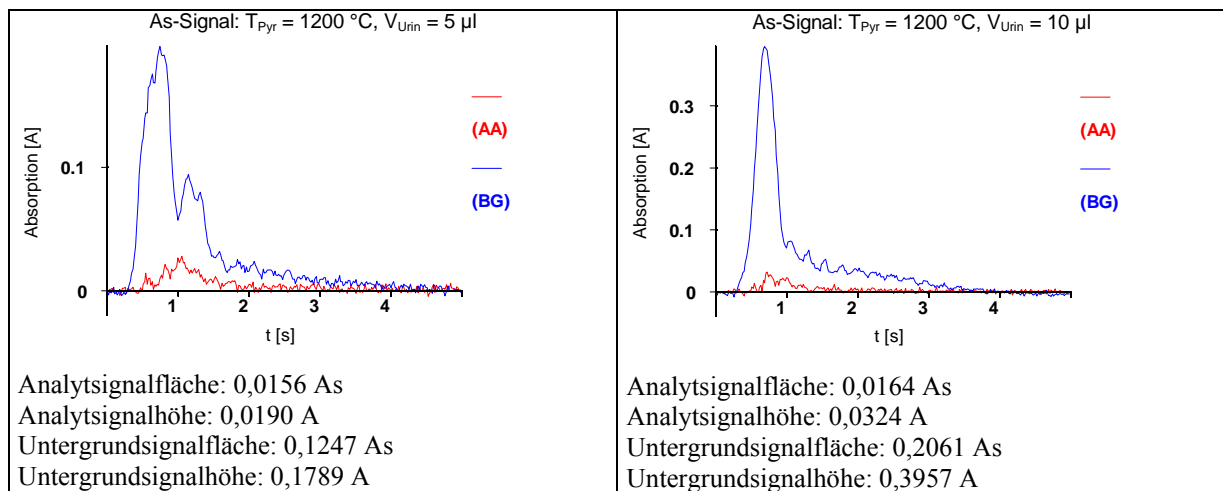


Abb. 5.5.2: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ bei verschiedenen Urinvolumina V_{Urin} : $T_{\text{Pyr}} = 1200\text{ °C}$, $t_{\text{Auf,Pyr}} = 10\text{ s}$, $T_{\text{At}} = 2000\text{ °C}$

Zudem treten, wie aus Abb. 5.5.3 ersichtlich ist, bei einer Pyrolysetemperatur von 1300 °C Fehler bei der Untergrundkorrektur auf.

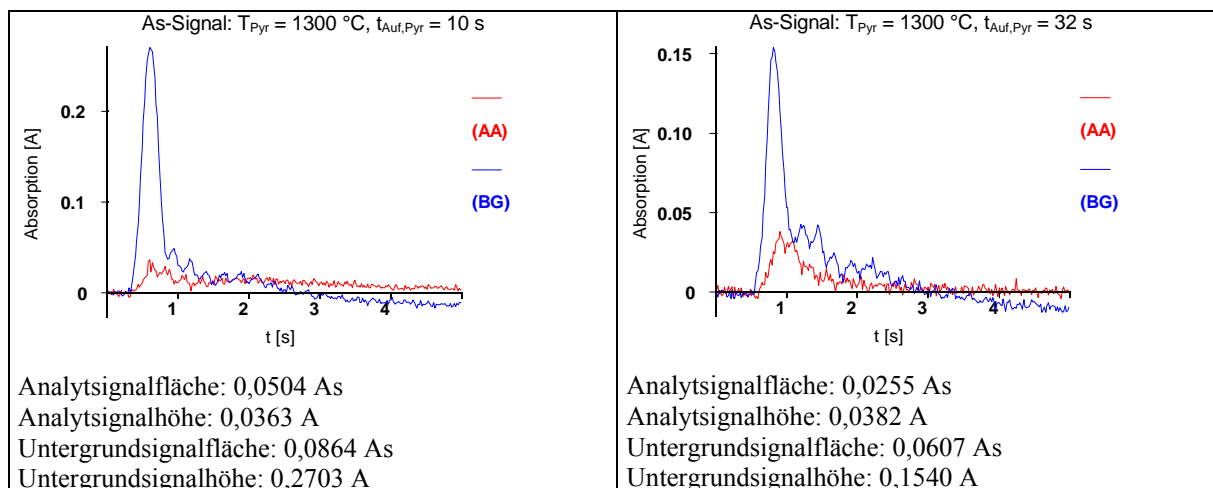


Abb. 5.5.3: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei verschiedenen Pyrolyseaufheizzeiten $t_{\text{Auf,Pyr}}$: $T_{\text{Pyr}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{At}} = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{Urin}} = 10 \text{ } \mu\text{l}$

Dieser dadurch verursachte Teilverlauf des Untergrundsignals im Bereich negativer Absorption tritt bei einer Pyrolysetemperatur von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (unter sonst gleichen Bedingungen) nicht auf (Abb. 5.5.4). Dieses Phänomen lässt sich folgendermaßen begründen:

Im Atomisierungsschritt findet ein Intensitätsvergleich mit unmittelbar vor dem eigentlichen Messvorgang aufgenommenen Werten statt, auch Basislinienkorrektur (Baseline-Offset-Correction, BOC) genannt. Die auf diese Weise erhaltenen Basislinien sowohl für die Analyt- als auch für Untergrundabsorption können nur dann als fehlerfrei betrachtet werden, wenn im BOC-Zyklus keinerlei Absorption stattgefunden hat. Es kann bei hohen aber hinsichtlich einer vollständigen Matrixentfernung im Pyrolyseschritt unzureichenden Pyrolysetemperaturen zu einer Verdampfung von Analyt und / oder Matrix vor dem eigentlichen Atomisierungsschritt kommen und somit zu einer fehlerhaften Basislinienkorrektur. Zu Beginn des Atomisierungsschrittes macht sich dies noch nicht bemerkbar. Die Absorption nimmt mit der mit steigender Temperatur einher gehende „zunehmende“ Verdampfung von Analyt und noch verbliebener Matrix zu. Nach abgeschlossener Verdampfung befinden sich die Basislinien bis zum Ende der Messung im negativen Bereich. Die Absorptionswerte nehmen negative Werte an, sobald spezifische und nichtspezifische Absorptionswerte geringer sind als es während des BOC-Zyklus der Fall ist.

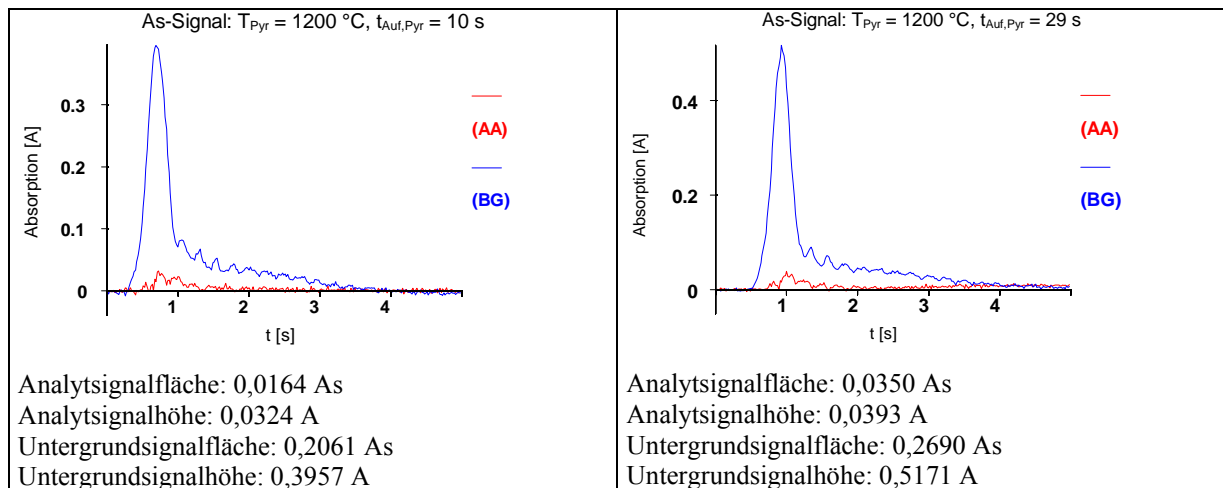


Abb. 5.5.4: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei verschiedenen Pyrolyseaufheizzeiten $t_{\text{Auf,Pyr}}$: $T_{\text{Pyr}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{At}} = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{Urin}} = 10 \text{ } \mu\text{l}$

Es kann festgestellt werden, dass bei der Direktbestimmung von As in Urin ein Urinvolumen V_{Urin} von $5 \text{ } \mu\text{l}$ sowie eine Pyrolysetemperatur T_{Pyr} von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ geeignet erscheint.

Ob dies nun tatsächlich der Fall ist, soll später anhand einer Verdünnungsreihe festgestellt werden. Allerdings kann dann nicht mehr von einer Direktbestimmung im eigentlichen Sinne gesprochen werden.

Zunächst wird der Einfluss der Pyrolyseaufheizzeit $t_{\text{Auf,Pyr}}$ bei Werten zwischen 10 s und 40 s auf die Signalausbildung des As untersucht (Abb. 5.5.5). Hierbei werden $500 \text{ } \mu\text{l}$ des Urins mit $1500 \text{ } \mu\text{l}$ einer verdünnten wässrigen HNO_3 -Lösung (HNO_3 -Gehalt: $0,2 \text{ } \%$) zu einem Gesamtvolumen von $2000 \text{ } \mu\text{l}$ verdünnt. Hiervon werden bei den Messungen jeweils $5 \text{ } \mu\text{l}$ entnommen. Was die Werte der Signalfächen bzw. -höhen betrifft, so weisen sie bei wachsender Pyrolyseaufheizzeit $t_{\text{Auf,Pyr}}$ jeweils die gleiche Größenordnung auf. Allerdings kann festgestellt werden, dass die Ausbildung des Analytsignals mit wachsender Pyrolyseaufheizzeit $t_{\text{Auf,Pyr}}$ zu späteren Zeiten erfolgt. Bei einer Pyrolyseaufheizzeit $t_{\text{Auf,Pyr}}$ von 40 s beginnt die Signalausbildung eine Sekunde nach Einleitung des Atomisierungsschrittes. Offensichtlich wird bei hinreichend langen Aufheizzeiten $t_{\text{Auf,Pyr}}$ die Bildung einer (oder mehrerer) stabiler As-Spezies begünstigt.

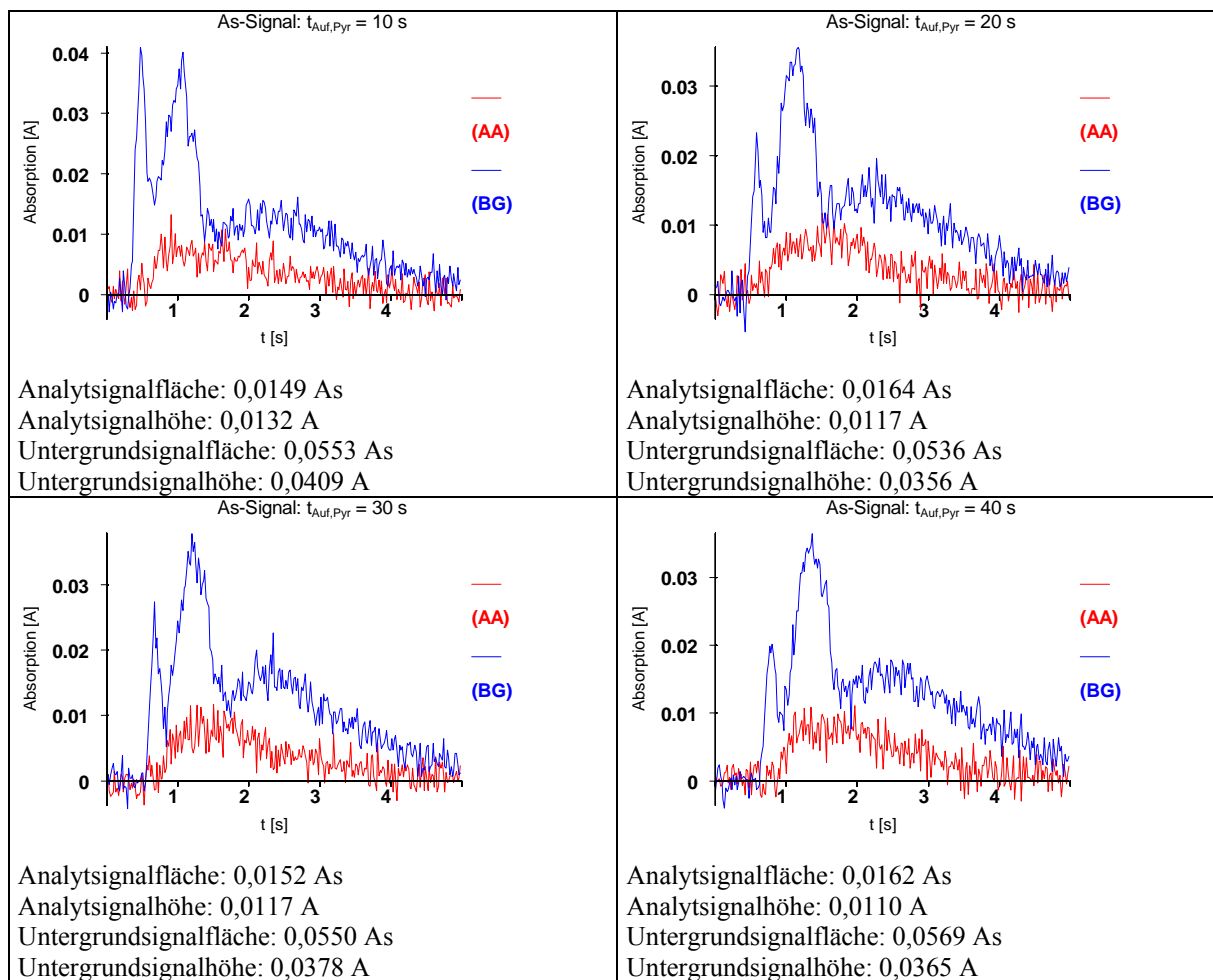


Abb. 5.5.5: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei verschiedenen Pyrolyseaufheizzeiten $t_{\text{Auf,Pyr}}$: $T_{\text{Pyr}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{At}} = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{Urin}} = 5 \text{ }\mu\text{l}$ einer verdünnten Urinlösung mit einem Volumenverhältnis Urin/Lösungsmittel von $500 \text{ }\mu\text{l}/1500 \text{ }\mu\text{l}$

Bei der Untersuchung der gleichen Lösung bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ($T_{\text{Pyr}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $1300 \text{ }^\circ\text{C}$) zeigt sich, dass sich ein eingestellter Wert von $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ einen vergleichsweise kleinen Untergrund bedingt. (Abb. 5.5.6).

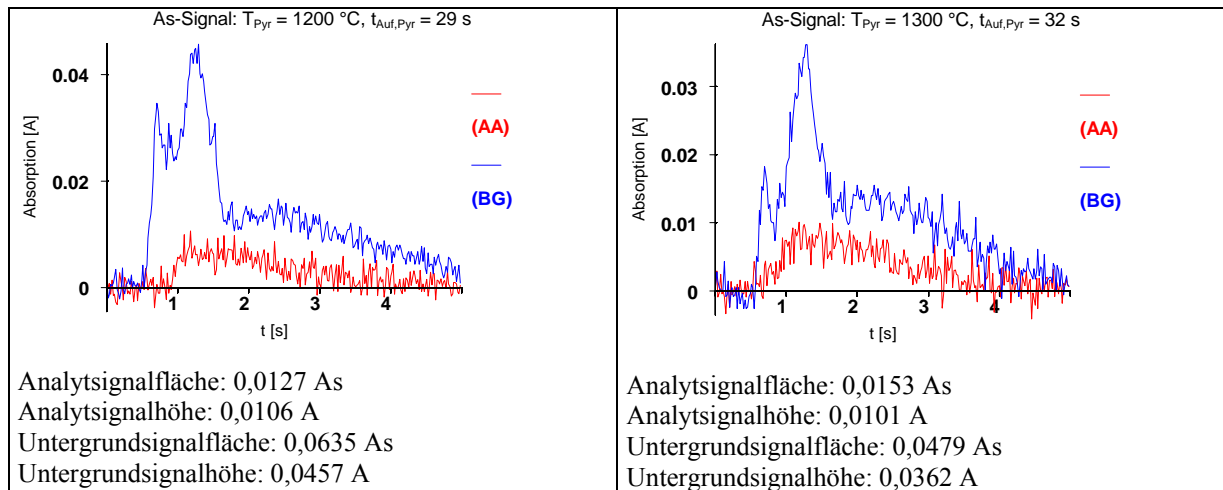


Abb. 5.5.6: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} und gleicher „niedriger“ Aufheizrate: $r_{Pyr} = 37\text{ °C/s}$, $T_{At} = 2000\text{ °C}$, $V_{Urin} = 5\text{ }\mu\text{l}$ einer verdünnten Urinlösung mit einem Volumenverhältnis Urin/Lösungsmittel von $500\text{ }\mu\text{l}/1500\text{ }\mu\text{l}$

Die Erhöhung der Atomisierungstemperatur T_{At} von 2000 °C auf 2100 °C führt zu einem schmaleren Analytsignal, auch wenn damit ein verstärktes Scattering einhergeht (Abb. 5.5.7).

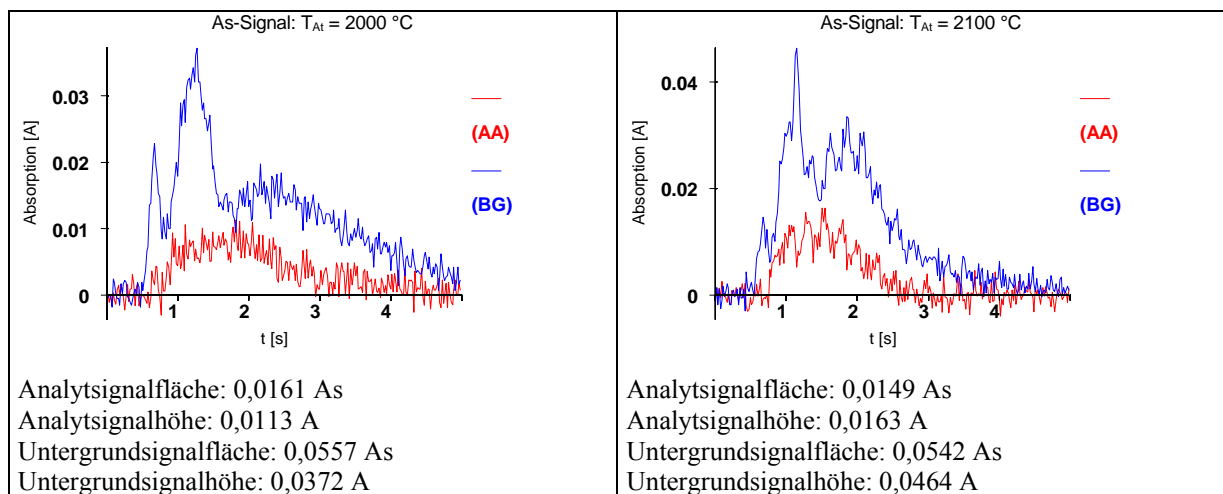


Abb. 5.5.7: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei zwei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} und gleicher „niedriger“ Aufheizrate: $T_{Pyr} = 1300\text{ °C}$, $r_{Pyr} = 37\text{ °C/s}$, $V_{Urin} = 5\text{ }\mu\text{l}$ einer verdünnten Urinlösung mit einem Volumenverhältnis Urin/Lösungsmittel von $500\text{ }\mu\text{l}/1500\text{ }\mu\text{l}$

Die Anwendung eines Kühlungsschrittes vor der Atomisierung unter sonst gleichen Bedingungen (Temperaturprogramm siehe Tab. 5.5.2) hat eine leichte Verbesserung des Signalverlaufs zur Folge (Abb. 5.5.8). Zudem erfolgt eine Verschiebung des Signals zu späteren Zeiten, da der Analyt nach erfolgter Abkühlung in einem energieärmeren Zustand befindet. Während dieser Verzögerung nähert sich jedoch das System mehr dem nach dem STPF-Konzept geforderten isothermalen Gleichgewicht, als es mit der alleinigen Nutzung eines transversal beheizten Graphitofens und dem Einsatz chemischer Modifizierer der Fall wäre [212].

Tab. 5.5.2: Direktbestimmung von As in Urin. Gang des Temperaturprogramms mit Einbau eines Kühlungsschrittes

Schritt	T [°C]	t _{Aufheiz} [s]	t _{Halte} [s]	v [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	1300	30	20	250
Abkühlung	200	10	5	250
Atomisierung	2100	0	5	0
Reinigung	2450	1	3	250

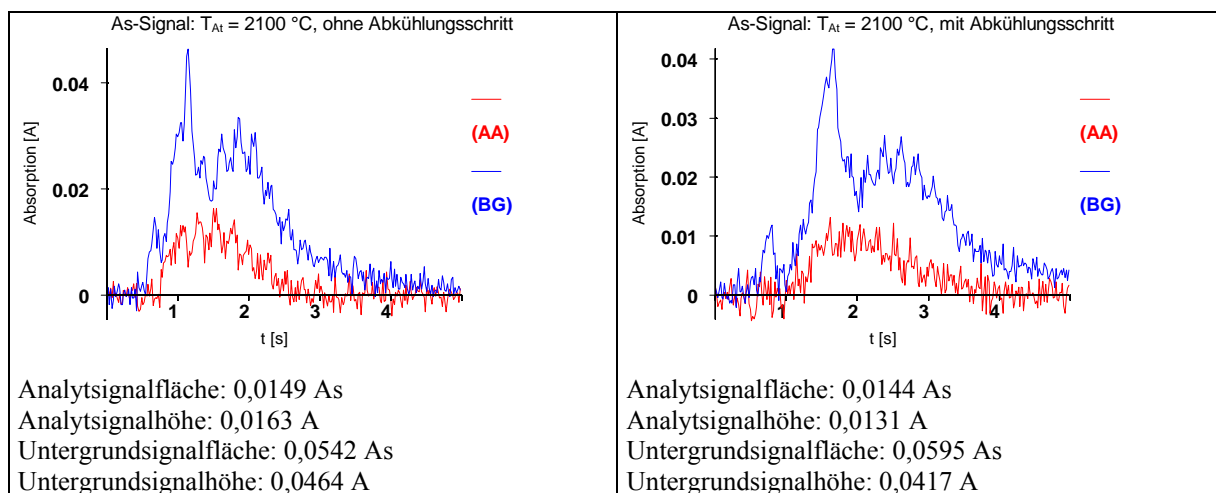


Abb. 5.5.8: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ ohne bzw. mit Abkühlungsschritt: T_{Pyr} = 1300 °C, t_{Auf,Pyr} = 30 s, T_{At} = 2100 °C, V_{Urin} = 5 µl einer verdünnten Urinlösung mit einem Volumenverhältnis Urin/Lösungsmittel von 500 µl/1500 µl

Eine weitere Verdünnung der Urinlösung, diesmal im Verhältnis 1:9, macht den Matrixeinfluss auf die Messung abermals deutlich. Die Ergebnisse der Verdünnungsreihe sind in Abb. 5.5.9 zusammengefasst. Alle Messungen sind unter sonst gleichen (bzw. vergleichbaren) Bedingungen aufgenommen worden. Die Atomisierungstemperatur beträgt in allen Fällen 2000 °C.

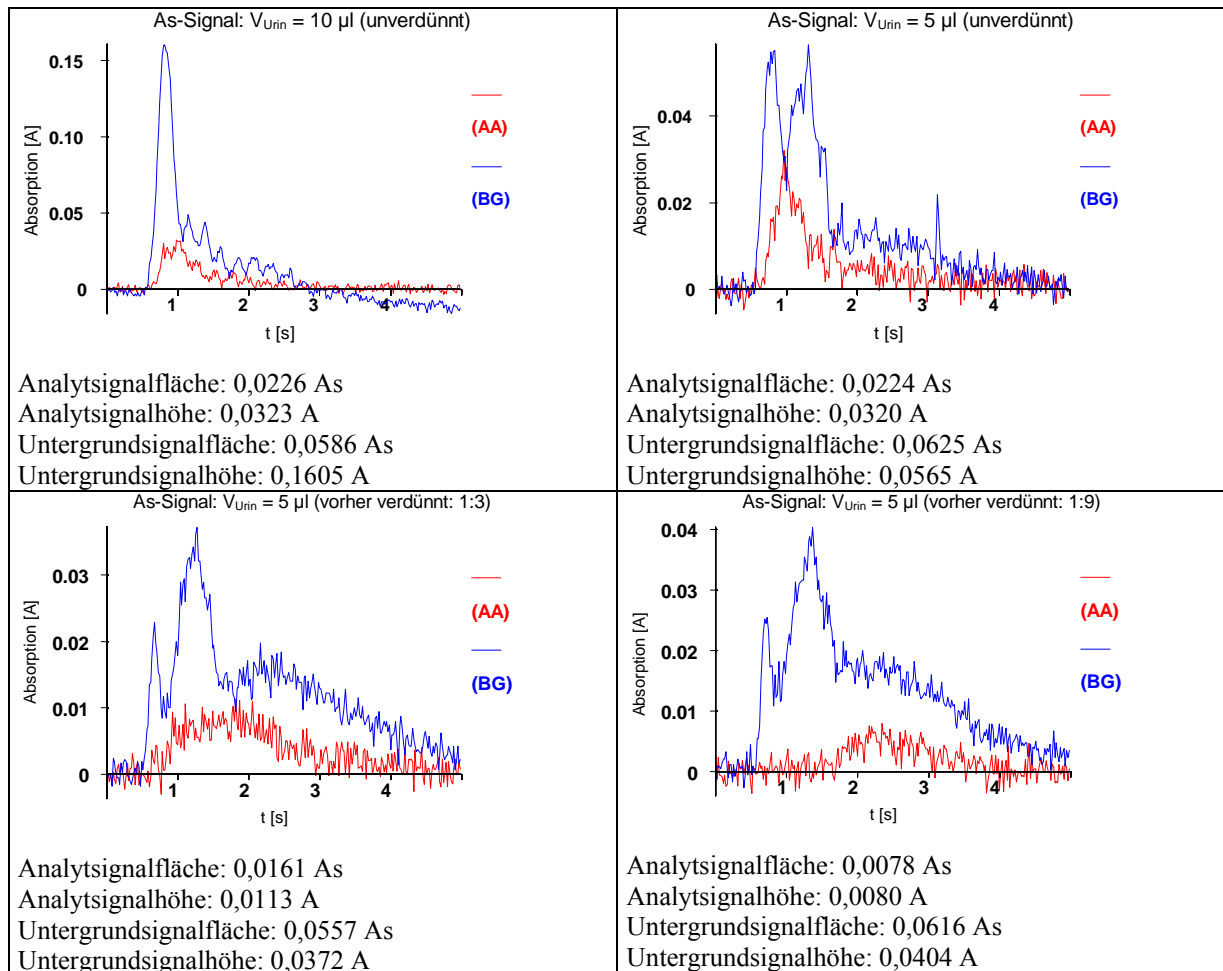


Abb. 5.5.9: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei verschiedenen Urinvolumina V_{Urin} : $T_{\text{Pyr}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Auf,Pyr}} = 32 \text{ s}$ (bzw. $\Gamma_{\text{Pyr}} = 37 \text{ }^\circ\text{C/s}$), $T_{\text{At}} = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$

Zudem wirkt sich eine Erhöhung der Atomisierungstemperatur von $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ bei dieser durch die Verdünnung auftretenden niedrigen As-Konzentration besonders deutlich auf die Signalgestalt des As aus (Abb. 5.5.10).

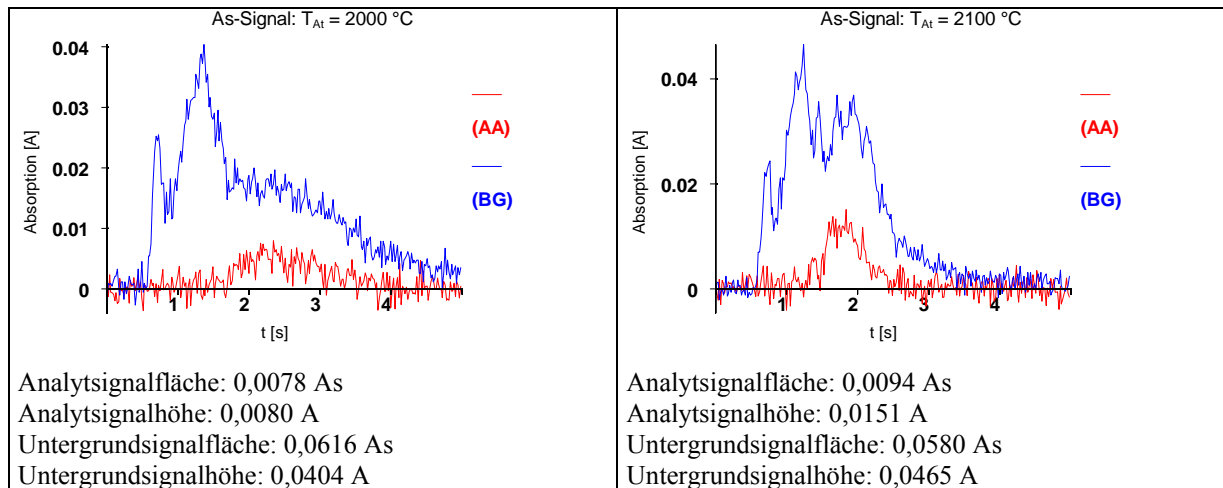


Abb. 5.5.10: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei zwei verschiedenen Atomisierungstemperaturen: $T_{\text{Pyr}} = 1300\text{ °C}$, $t_{\text{Auf,Pyr}} = 30\text{ s}$, $V_{\text{Urin}} = 5\text{ }\mu\text{l}$ einer verdünnten Urinlösung mit einem Volumenverhältnis Urin/Lösungsmittel von $200\text{ }\mu\text{l}/1800\text{ }\mu\text{l}$

Die nach vorangegangener Verdünnung bei einer Atomisierungstemperatur von 2100 °C erhaltenen Signale sind in Abb. 5.5.11 dargestellt. Wie in Abb. 5.5.10 wird auch hier deutlich, dass der Beginn der Signalausbildung mit steigender Verdünnung des Urins aufgrund der damit verbundenen sinkenden Wahrscheinlichkeit der Bildung leichtflüchtiger As-Spezies zu späteren Zeiten verschoben wird.

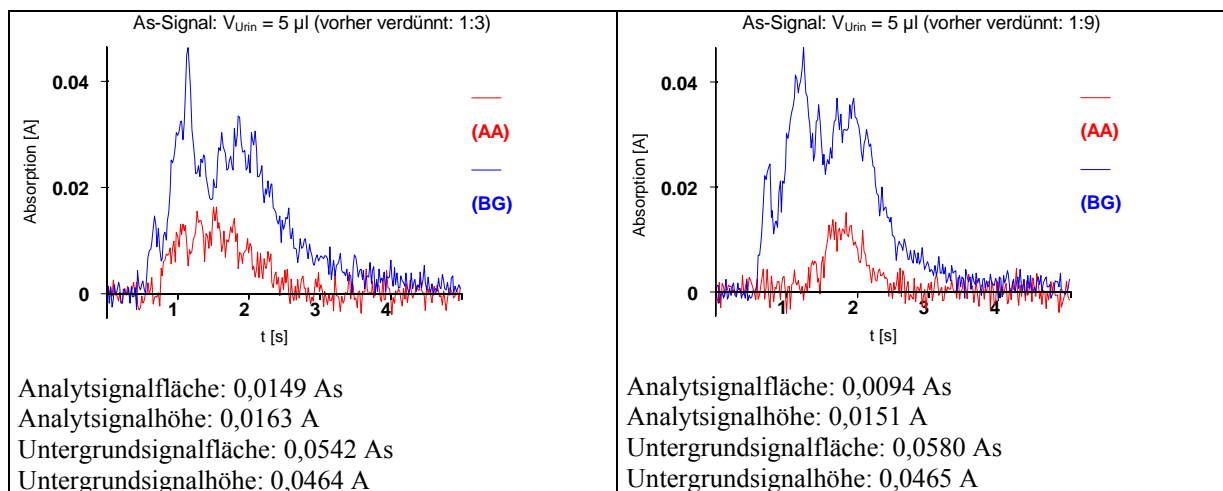


Abb. 5.5.11: Bestimmung von As in Urin in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ bei zwei verschiedenen Verdünnungsfaktoren: $T_{\text{Pyr}} = 1300\text{ °C}$, $t_{\text{Auf,Pyr}} = 30\text{ s}$, $V_{\text{Urin}} = 5\text{ }\mu\text{l}$, $T_{\text{At}} = 2100\text{ °C}$

5.5.2 Bestimmung des As- und Sb-Gehaltes in Urin

Zunächst wird eine As-Bestimmung im Einzelementmodus durchgeführt. Im Anschluss daran erfolgt eine simultane As/Sb-Zweielementbestimmung. In allen Fällen wird gegen wässrige Standardlösungen kalibriert. Das auf die Plattform injizierte Gesamtvolumen beträgt 30 μl ; die Pipettiersequenz setzt sich aus 0, 5, 10, 15, 20 bzw. 25 μl einer wässrigen As- bzw. As/Sb-haltigen Lösung (HNO_3 -Gehalt: 0,2 %; Konzentration der As-Lösung am 10. 1. 2004: 20 $\mu\text{g/l}$; ansonsten, sowohl As als auch Sb, jeweils 10 $\mu\text{g/l}$), 5 μl einer wässrigen $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ -Lösung (entsprechend einer Pd-Masse von 0,005 mg bzw. einer $\text{Mg(NO}_3)_2$ -Masse von 0,003 mg), ergänzt um wässrige HNO_3 -Lösung (HNO_3 -Gehalt: 0,2 %) zu einem Gesamtvolumen von 30 μl , zusammen. Bei der Untersuchung der Urinprobe besteht die Messlösung aus 5 μl unverdünntem bzw. verdünntem Urin, 5 μl der $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ -Lösung und 20 μl des Lösungsmittels (0,2 %ige wässrige HNO_3 -Lösung). Tabelle 5.5.4 zeigt anhand der Untersuchung des Urinreferenzmaterials (Kalibration gegen wässrige Standardlösungen), dass bei Auslassen eines vorangegangenen Verdünnungsschrittes für den As-Gehalt Ergebnisse erhalten werden, welche deutlich unter des vom Hersteller angegebenen Wertes von $c_{\text{As}} = 100 \mu\text{g/l}$ [204] liegen. 200 μl der Urinlösung wurden mit 0,2 %iger wässriger HNO_3 -Lösung auf ein Gesamtvolumen von 2000 μl verdünnt und in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ untersucht.

Tab. 5.5.3: Elementsatz As, Sb: Bestimmung von As in Urinreferenzmaterial im Einzelementmodus. Temperaturprogramm

Schritt	T [$^{\circ}\text{C}$]	t_{Aufheiz} [s]	t_{Halte} [s]	v [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	1300	32	20	250
Abkühlung	200	10	5	250
Atomisierung	2100	0	5	0
Reinigung	2450	1	3	250

Tab. 5.5.4: Elementsatz As, Sb: Bestimmung von As in Urinreferenzmaterial im Einzelementmodus, durchgeführt am 10. 1. 2004. Ergebnisse. Herstellerangabe: $c_{\text{As}} = 100 \mu\text{g/l}$

	Signalfläche, 3 Wdh.	Signalhöhe, 3 Wdh.
Elementkonzentration [$\mu\text{g/l}$]	0, $3\frac{1}{3}$, $6\frac{2}{3}$, 10, $13\frac{1}{3}$, $16\frac{2}{3}$	
Blindwert [A] (SD [A])	0,0006 (0,0009)	0,0048 (0,0005)
Abschnitt	0,0008 As	0,0060 A
Steigung [A/ μg]	0,0033 As/ μg	0,0030 A/ μg
Korrelationskoeffizient	0,9998	0,9984
Nachweisgrenze [$\mu\text{g/l}$]	0,8	0,5
Analytgehalt [$\mu\text{g/l}$]	30; 37; 37; 32; 33	36; 41; 43; 46; 35
Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	34	40
SD [$\mu\text{g/l}$]	3	5

Allerdings liefert eine vorangegangene Verdünnung Ergebnisse, welche weit um den vom Hersteller geforderten Wert von 100 µg/l [204] streuen (Tabellen 5.5.5-7). Die Bestimmung von As im Zweielementmodus (simultan mit mit Sb) führt bezüglich der Signalfäche zu einem vergleichbaren Ergebnis. Die Auswertung der simultanen As- und Sb-Bestimmung nach dem Signalthöhenmodus führt zu sehr schlechten Ergebnissen (Tab. 5.5.8, 9), auch erkennbar am im Vergleich zur As-Einzelementbestimmung sehr hohen Blindwert bei der Höhenmessung.

Tab. 5.5.5: Elementsatz As, Sb: Bestimmung von As in Urinreferenzmaterial im Einzelementmodus, durchgeführt am 17. 1. 2004. Ergebnisse. Herstellerangabe: $c_{As} = 100 \mu\text{g/l}$

	Signalfäche, 3 Wdh.	Signalfäche, 5 Wdh.	Signalhöhe, 3 Wdh.	Signalhöhe, 5 Wdh.
Elementkonzentration [µg/l]	$0, 1\frac{2}{3}, 3\frac{1}{3}, 5, 6\frac{2}{3}, 8\frac{1}{3}$			
Blindwert [A] (SD [A])	0,0008 (0,0009)	0,0008 (0,0009)	0,0059 (0,0012)	0,0059 (0,0012)
Abschnitt	0,0002 As	0,0004 As	0,0044 A	0,0045 A
Steigung [Al/µg]	0,0030 Asl/µg	0,0030 Asl/µg	0,0048 Al/µg	0,0048 Al/µg
Korrelationskoeffizient	0,9976	0,9987	0,9962	0,9935
Nachweisgrenze [µg/l]	0,6	0,6	0,8	0,8
Analytgehalt [µg/l]	150; 144; 170; 148; 138	146; 140; 166; 144; 134	110; 115; 113; 116; 115	109; 114; 111; 115; 114
Mittelwert [µg/l]	150	146	114	113
SD [µg/l]	12	12	3	2

Tab. 5.5.6: Elementsatz As, Sb: Bestimmung von As in Urinreferenzmaterial im Einzelementmodus, durchgeführt am 31. 1. 2004. Ergebnisse. Herstellerangabe: $c_{As} = 100 \mu\text{g/l}$

	Signalfäche, 3 Wdh.	Signalfäche, 5 Wdh.	Signalhöhe, 3 Wdh.	Signalhöhe, 5 Wdh.
Elementkonzentration [µg/l]	$0, 1\frac{2}{3}, 3\frac{1}{3}, 5, 6\frac{2}{3}, 8\frac{1}{3}$			
Blindwert [A] (SD [A])	0,0008 (0,0005)	0,0008 (0,0005)	0,0064 (0,0009)	0,0064 (0,0009)
Abschnitt	0,0011 As	0,0010 As	0,0058 A	0,0060 A
Steigung [Al/µg]	0,0032 Asl/µg	0,0033 Asl/µg	0,0053 Al/µg	0,0051 Al/µg
Korrelationskoeffizient	0,9996	0,9998	0,9982	0,9981
Nachweisgrenze [µg/l]	0,5	0,5	0,5	0,5
Analytgehalt [µg/l]	81; 88; 84; 101; 96	80; 87; 84; 100; 95	77; 85; 86; 58; 58	78; 86; 87; 58; 58
Mittelwert [µg/l]	90	89	73	73
SD [µg/l]	8	8	14	15

Tab. 5.5.7: Elementsatz As, Sb: Bestimmung von As in Urinreferenzmaterial im Einzelementmodus, durchgeführt am 25. 1. 2004. Ergebnisse. Herstellerangabe: $c_{As} = 100 \mu\text{g/l}$

	Signalfäche, 3 Wdh.	Signalfäche, 5 Wdh.	Signalhöhe, 3 Wdh.	Signalhöhe, 5 Wdh.
Elementkonzentration [µg/l]	$0, 1\frac{2}{3}, 3\frac{1}{3}, 5, 6\frac{2}{3}, 8\frac{1}{3}$			
Blindwert [A] (SD [A])	0,0010 (0,0006)	0,0010 (0,0006)	0,0062 (0,0011)	0,0062 (0,0011)
Abschnitt	0,0010 As	0,0010 As	0,0053 A	0,0054 A
Steigung [Al/µg]	0,0034 Asl/µg	0,0034 Asl/µg	0,0059 Al/µg	0,0059 Al/µg
Korrelationskoeffizient	0,9988	0,9996	0,9986	0,9990
Nachweisgrenze [µg/l]	0,5	0,5	0,6	0,6
Analytgehalt [µg/l]	118; 113; 136; 116; 108	118; 113; 136; 116; 108	80; 84; 82; 85; 84	79; 83; 81; 84; 83
Mittelwert [µg/l]	118	118	83	82
SD [µg/l]	11	11	2	2

Tab. 5.5.8: Elementsatz As, Sb: Bestimmung von As in Urinreferenzmaterial im Zweielementmodus (simultan mit Sb), durchgeführt am 25. 1. 2004. Ergebnisse. Herstellerangabe: $c_{As} = 100 \mu\text{g/l}$

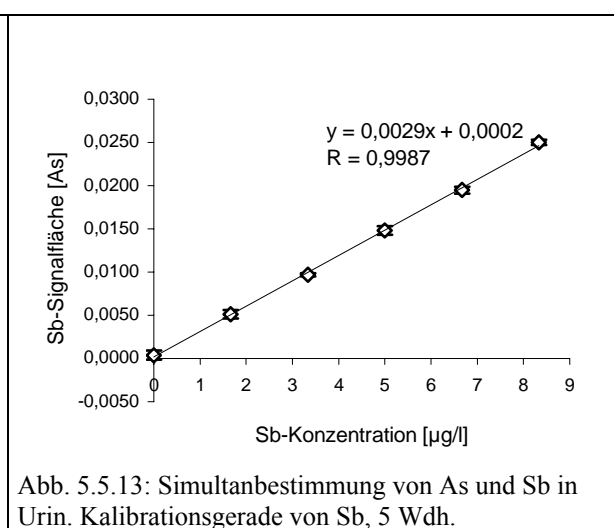
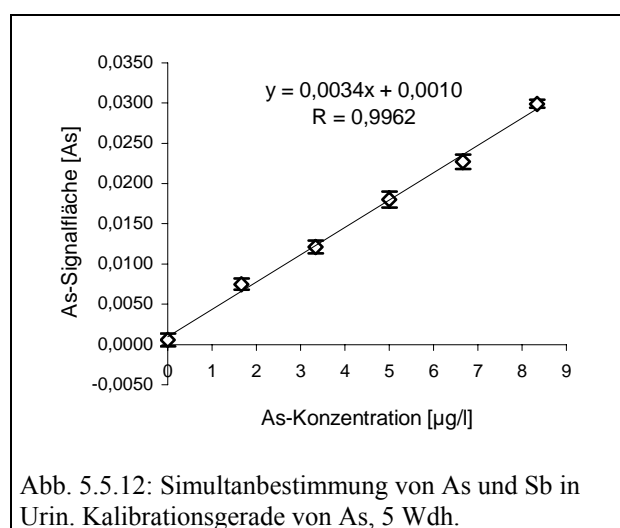
	Signalfläche, 3 Wdh	Signalfläche, 5 Wdh	Signalhöhe, 3 Wdh.	Signalhöhe, 5 Wdh.
Elementkonzentration [$\mu\text{g/l}$]	$0, 1\frac{2}{3}, 3\frac{1}{3}, 5, 6\frac{2}{3}, 8\frac{1}{3}$			
Blindwert [A] (SD [A])	0,0006 (0,0008)	0,0006 (0,0008)	0,0122 0,0010	0,0122 0,0010
Abschnitt	0,0009	0,0010	0,0126	0,0125
Steigung [A/ μg]	0,0034	0,0034	0,0063	0,0065
Korrelationskoeffizient	0,9978	0,9981	0,9977	0,9947
Nachweisgrenze [$\mu\text{g/l}$]	0,7	0,7	0,5	0,5
Analytgehalt [$\mu\text{g/l}$] Mittelwert [$\mu\text{g/l}$] SD [$\mu\text{g/l}$]	115, 120, 102, 102, 108 109 8	113, 118, 101, 101, 106 108 8	72, 37, 64, 94, 37 61 24	71, 37, 63, 92, 37 60 23

Entsprechendes gilt auch für das Element Sb (Tabelle 5.5.9, Sb-Gehalt laut Hersteller: 100 $\mu\text{g/l}$ [204]).

Tab. 5.5.9: Elementsatz As, Sb: Bestimmung von Sb in Urinreferenzmaterial im Zweielementmodus (simultan mit As), durchgeführt am 25. 1. 2004. Ergebnisse. Herstellerangabe: $c_{Sb} = 100 \mu\text{g/l}$

	Signalfläche, 3 Wdh.	Signalfläche, 5 Wdh.	Signalhöhe, 3 Wdh.	Signalhöhe, 5 Wdh.
Elementkonzentration [$\mu\text{g/l}$]	$0, 1\frac{2}{3}, 3\frac{1}{3}, 5, 6\frac{2}{3}, 8\frac{1}{3}$			
Blindwert [A] (SD [A])	0,0004 (0,0005)	0,0004 (0,0005)	0,0063 (0,0007)	0,0063 (0,0007)
Abschnitt	0,0002 As	0,0002 As	0,0055	0,0058
Steigung [A/ μg]	0,0035 As/ μg	0,0029 As/ μg	0,0055	0,0053
Korrelationskoeffizient	0,9987	0,9996	0,9991	0,9987
Nachweisgrenze [$\mu\text{g/l}$]	0,4	0,5	0,4	0,4
Analytgehalt [$\mu\text{g/l}$] Mittelwert [$\mu\text{g/l}$] SD [$\mu\text{g/l}$]	86 110, 86, 99, 89 94 10	103, 132, 103, 120, 108 113 13	44, 40, 25, 50, 41 40,1 9,3	42, 38, 23, 49, 40 38,3 9,6

Die Abbildungen 5.5.12, 13 zeigen beispielhaft die bei der Simultanbestimmung von As und Sb erhaltenen Kalibrationsgeraden, wobei sich jeder Messpunkt aus 5 Wiederholmessungen ergibt.



Es zeigt sich, dass eine direkte Bestimmung von As und Sb in Urin mittels Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie zu unzuverlässigen Ergebnissen führt. Dies gilt auch für die Einzel-

elementbestimmung des As. Der vorangegangene Verdünnungsschritt vermag aufgrund der damit verbundenen reduzierten Matrixeintrages die Interferenzen reduziert haben. Allerdings sind Präzision und Richtigkeit nicht gegeben, so dass diese Direktmethode in die Analytik keinen Einzug halten kann, sondern ein vorheriger Matrixentfernungsschritt im Rahmen einer As- bzw. Sb-Anreicherung erforderlich ist.

5.6 Der Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr

Der vorliegende Elementsatz setzt sich aus mittel- bis schwerflüchtigen Analyten zusammen. Es ist anzunehmen, dass sich die tolerierbare gemeinsame Pyrolysetemperatur in einem Temperaturbereich befindet, in welchem zumindest ein Großteil eventueller komplexer Matrices entfernt wird. Alle Messungen werden im Mehrelementmodus durchgeführt.

Tab. 5.6.1: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analytkonzentrationen der Fünfelementlösung sowie Charakterisierung der Strahlungsquellen

Element	c [$\mu\text{g/l}$]	Strahlungsquelle			
		Typ	λ [nm]	I [mA]	Int. [counts]
Cu	15	2-El-HKL	324,8	10	278
Mn	5		279,5		
Al	50	EDL	309,3	30	293
Ni	25	HKL	232,0	30	461
Cr	10	EDL	324,2	6	85

Die folgenden Messreihen zeigen jeweils den Einfluss der Pyrolysetemperatur T_{Py} (Temperaturbereich: 600 °C - 1500 °C), der Atomisierungstemperatur T_{At} (Temperaturbereich: 2100 °C - 2400 °C) sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als chemischen Modifizierer bei der Untersuchung von Urinreferenzmaterial. Jeder während der Optimierungsstudie aufgenommene Messpunkt stellt den Mittelwert zweier Messungen dar.

Tab. 5.6.2: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Temperaturprogramm bei der Variation der Pyrolyse- bzw. Atomisierungstemperatur (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t_{Auf} [s]	t_{Halt} [s]	v_{Ar} [ml/min]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	var.	10	20	250
Atomisierung	var.	0	5	0
Reinigung	2450	1	3	250

Das auf die Plattform injizierte Gesamtvolumen beträgt 20 μl ; die Pipettiersequenz setzt sich bei Einsatz von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als chemischem Modifizierer aus der Aufnahme von 12 μl einer wässrigen HNO_3 -Lösung (0,2 %) (bzw. bei der anschließenden Addition aus 4, 8, 12 μl Standardlösung, verdünnt durch die wässrige HNO_3 -Lösung auf 12 μl), 5 μl unverdünnter Urinlösung sowie 3 μl einer wässrigen HNO_3 -haltigen $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (3 μl entsprechen einer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Masse von 0,015 mg) zusammen. Bei Messungen ohne Modifizierer beträgt das Volumen der HNO_3 -Lösung 15 μl (bzw. bei der anschließenden Addition aus 4, 8, 12 μl

Standardlösung, verdünnt durch die wässrige HNO_3 -Lösung auf 15 μl) bei einem Urinvolumen von 5 μl .

Zunächst wird bei konstanter Atomisierungstemperatur $T_{\text{At}} = 2300\text{ }^\circ\text{C}$, welche durch den Gerätehersteller für die Analyse matrixfreier Lösungen von Ni bzw. Cr als den schwerflüchtigen Elementen dieses Satzes empfohlen wird, die Pyrolysetemperatur variiert. Mit der für geeignet befundenen Pyrolysetemperatur $T_{\text{PyT}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ wird die allen fünf Elementen gerecht werdende Atomisierungstemperatur T_{At} ermittelt. Sie liegt bei $2300\text{ }^\circ\text{C}$.

Die dabei erhaltenen Kurven sind in den Abb. 5.6.1-10, die Signalverläufe in den Abb. 5.6.13-17 (Anhang) dokumentiert.

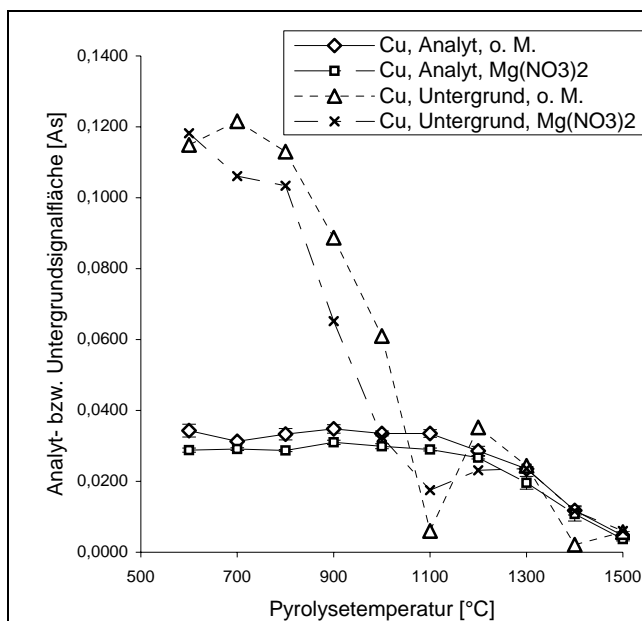


Abb. 5.6.1: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalfächen von Cu gegen Pyrolysetemperatur

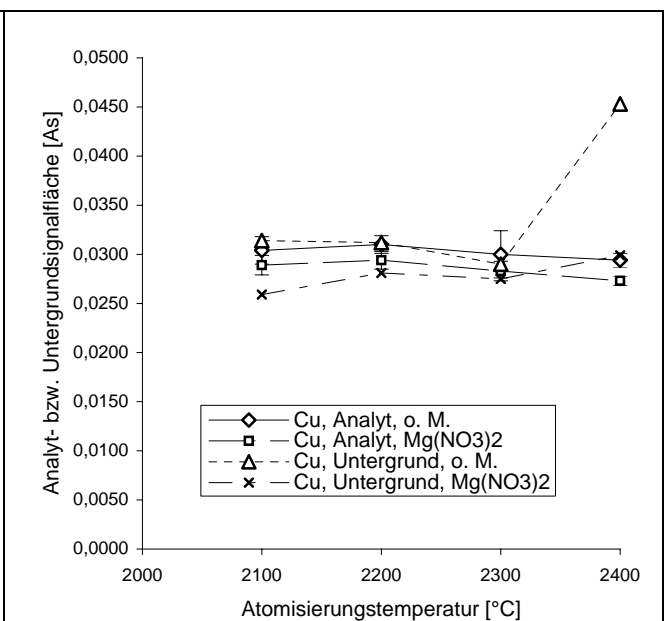


Abb. 5.6.2: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalfächen von Cu gegen Atomisierungstemperatur

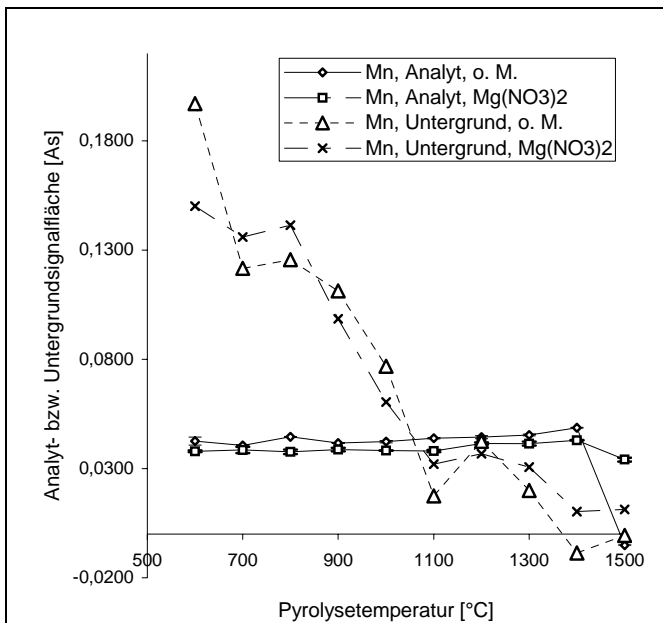


Abb. 5.6.3: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Mn gegen Pyrolysetemperatur

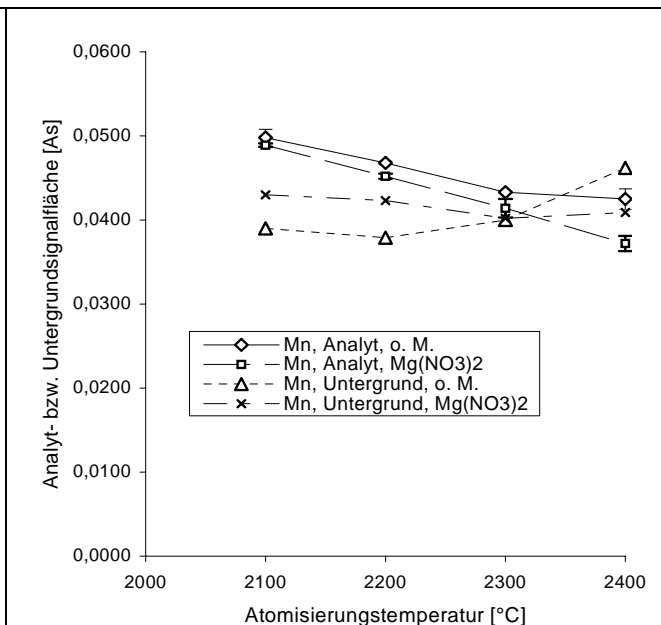


Abb. 5.6.4: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Mn gegen Atomisierungstemperatur

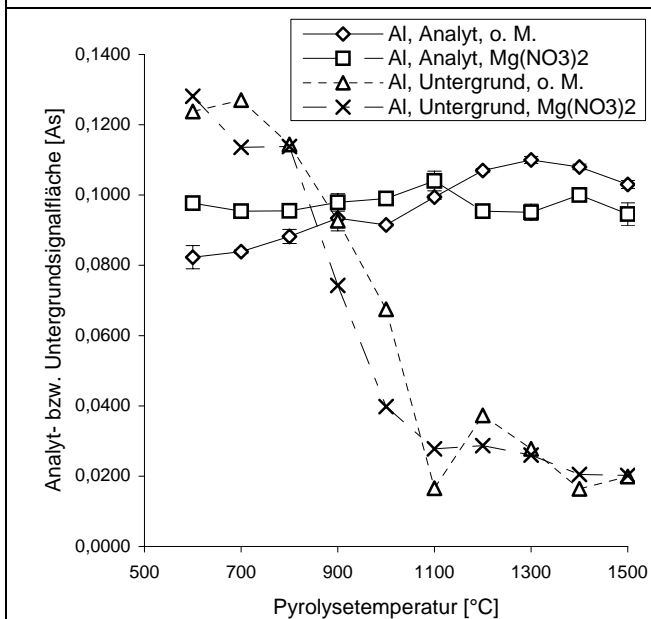


Abb. 5.6.5: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Al gegen Pyrolysetemperatur

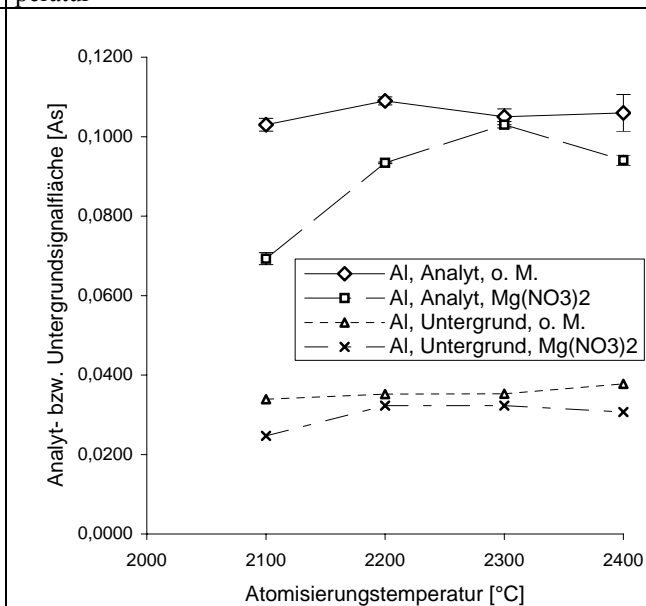


Abb. 5.6.6: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Al gegen Atomisierungstemperatur

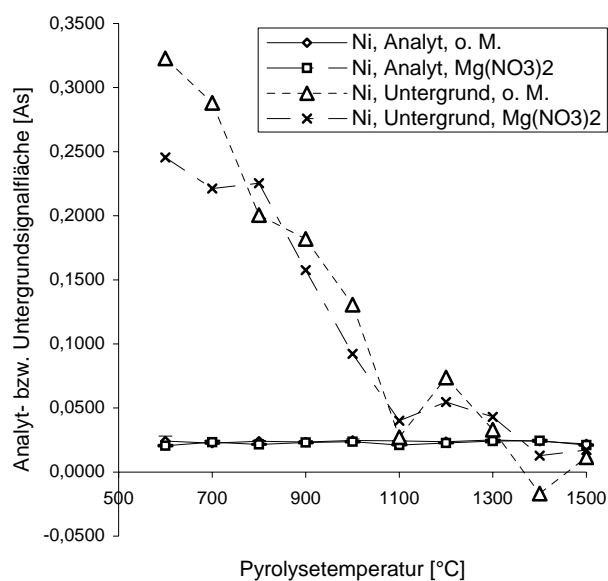


Abb. 5.6.7: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Ni gegen Pyrolysetemperatur

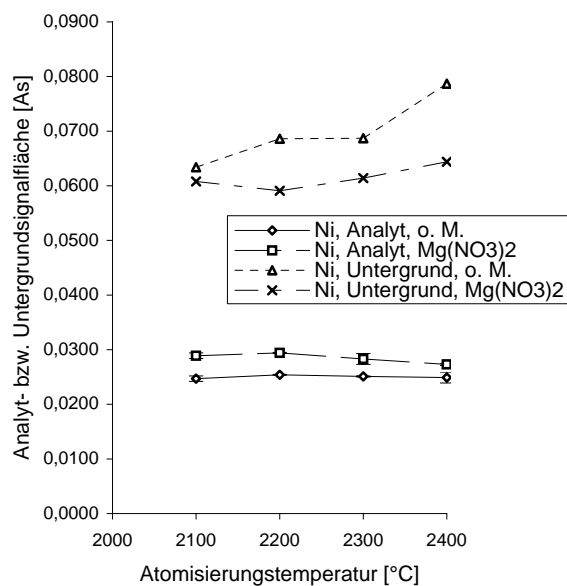


Abb. 5.6.8: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Ni gegen Atomisierungstemperatur

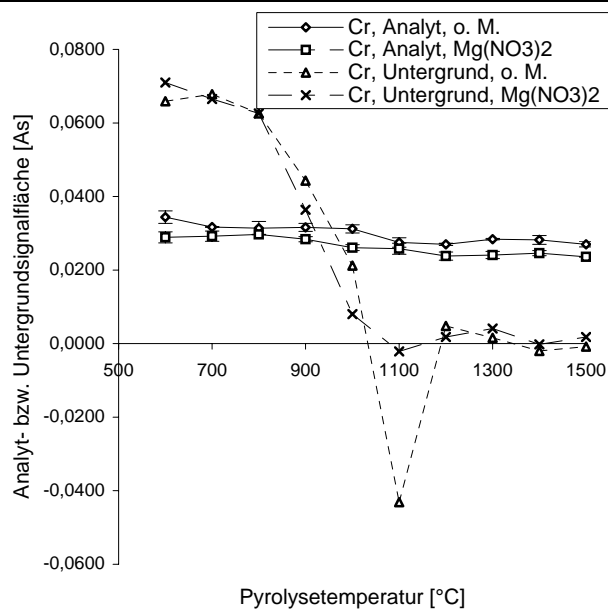


Abb. 5.6.9: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Cr gegen Pyrolysetemperatur

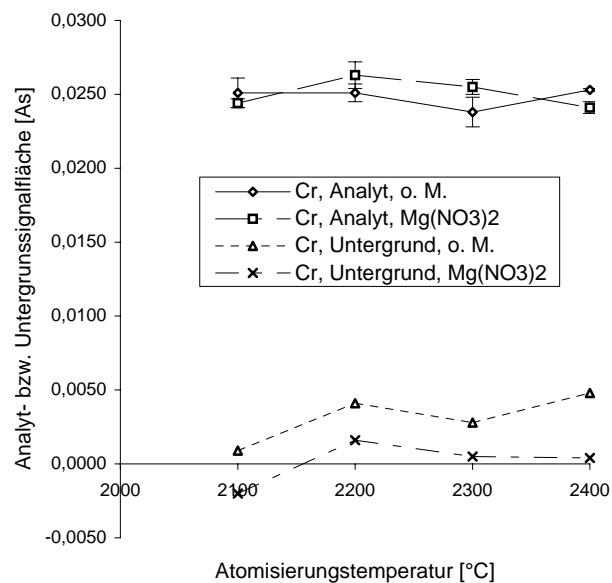
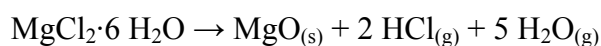


Abb. 5.6.10: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Analyt- bzw. Untergrundsignalflächen von Cr gegen Atomisierungstemperatur

In der ersten Hälfte des betrachteten Pyrolysetemperaturbereiches sind die Werte der Untergrundsignalflächen in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ meistens erniedrigt. Dem liegen folgende Vorgänge zugrunde: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei 90 °C. Dabei entsteht zum Teil HNO_3 . $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erfüllt damit eine Funktion als Veraschungsreagenz, welches die Oxidation organischer Bestandteile zu beschleunigen vermag [97]. Zudem geht $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zwischen 350 °C und 440 °C in MgO über [115]. Aufgrund des Cl^- -Überschusses in Urin wird auch MgCl_2 in Form seines Hexahydrates vorliegen, welches oberhalb von 600 °C in MgO überführt wird [213]:



Dadurch fällt der im Allgemeinen oberhalb einer Pyrolysetemperatur von 800 °C einsetzende nennenswerte Abfall der Untergrundsignalflächenwerte in Gegenwart des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ stärker aus; diese liegen ab 1100 °C fast ausnahmslos in einem niedrigliegenden Plateau (Abb. 5.6.1, 3, 5, 7, 9).

In Abwesenheit von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tritt im Bereich von 1100 °C eine Senke auf; im Falle von Cr erfasst diese den Bereich negativer Absorption (Abb. 5.6.9). Eine eingehende Erklärung für diesen Sachverhalt liegt in Abschnitt 5.5 vor. Die Absorptionswerte nehmen negative Werte an, sobald spezifische und nichtspezifische Absorptionwerte geringer sind, als es während des BOC-Zyklus der Fall ist (Abb. 5.6.3-7: $T_{\text{Pyr}} = 1100 \text{ °C}$). Somit gibt es zwei Möglichkeiten, negative fehlerhafte Kurvenverläufe zu unterdrücken. Eine Möglichkeit ist der Einsatz eines chemischen Modifizierers (in diesem Fall $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), eine zweite die Wahl einer geeigneten Pyrolysetemperatur. Ein Modifizierer oder die Wahl einer niedrigen Pyrolysetemperatur unterbindet eine Verdampfung von Analyt und / oder Matrix während des BOC-Zyklus und damit eine „unerwünschte“ Absorption, welche Ursache für eine falsche Auswertung des Signals sein kann. Durch die Wahl einer geeignet hohen Pyrolysetemperatur gelingt es, störende Probenbestandteile schon vor dem BOC-Zyklus zu entfernen. Dies macht Sinn, sofern damit keine Analytverluste während des Pyrolyseschrittes einhergehen.

Die Auswirkung in den Atomisierungsschritt eingetragener Matrixkomponenten zeigt Abb. 5.6.5, aus welchem hervorgeht, dass die Al-Absorptionsflächenwerte unterhalb einer Pyrolysetemperatur von 1100 °C etwas geringer ausfallen. Als mögliche Ursachen ließen sich Verluste durch Matrixexpulsion oder durch Gasphasenreaktion(en) (Molekülbildung) anführen. Da jedoch die vier anderen Elemente des vorliegenden Satzes dieses Verhalten unter den gegebenen (gleichen) Bedingungen nicht aufweisen, muss angenommen werden, dass ein Teil des Al in der Tat durch Gasphasenreaktionen der Messung entzogen wird. Es ist anzunehmen, dass im Graphitrohr bei hohen Temperaturen AlCl gebildet wird [214]. Interessant ist zudem

die Feststellung, dass es trotz des hohen Cl⁻-Gehaltes nicht zu hohen Pyrolyseverlusten infolge der Bildung von AlCl₃, einer leichtflüchtigen Verbindung mit einem Sublimationspunkt von 180 °C [215], kommt. Urinproben enthalten offensichtlich Komponenten, die eine erhöhte Stabilisierung von Al ergeben.

Der Zusatz von Mg(NO₃)₂ dämpft die Pyrolyseverluste des Mn oberhalb einer Pyrolysetemperatur von 1400 °C bedeutsam (Abb. 5.6.3). Die stabilisierende Wirkung von Mg(NO₃)₂ beruht laut Slavin et al. auf einer Einbettung der Analyten im entstehenden MgO [95] oder durch Spinellbildung von Letzterem mit einigen Analytoxyden [142], so auch mit denen des Mn und des Al. MgO vermag jedoch nicht den Pyrolysetemperaturbereich des Cu zu höheren Werten hin zu erweitern (Abb. 5.6.1).

Die in Gegenwart von Mg(NO₃)₂ bei einer festen Pyrolysetemperatur von 1200 °C vollzogene Variation der Atomisierungstemperatur im Bereich zwischen 2100 und 2400 °C führt zu einem Anstieg der entsprechenden Analytsignalflächenkurve für das Element Al im Bereich zwischen 2100 und 2300 °C (Abb. 5.6.6), zurückzuführen auf stabilisierende Wirkung von Mg(NO₃)₂, auf die während beim Element Mn ein Abfall vonstatten geht (Abb. 5.6.4).

Es bedarf einer Atomisierungstemperatur von wenigstens 2300 °C, um das Optimum an Analytsignalfläche für Al zu erreichen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass auf eine Ausweitung des Atomisierungstemperaturbereiches zu niedrigeren Temperaturen, auch im Hinblick auf das Verhalten der Mn-Spezies, verzichtet wurde, um einer Anreicherung schwerflüchtiger Elemente vorzubeugen. Bei den Elementen Cu, Mn und Ni stellt man bei der Erhöhung der Atomisierungstemperatur keine Auswirkung auf deren Analytsignalflächenwerte im betrachteten Atomisierungstemperaturbereich fest. Ebenso können die Untergrundsignalflächenwerte aller Elemente pro Messreihe als konstant betrachtet werden (Abb. 5.6.2, 4, 8).

Für die Versuchsreihe ohne Einsatz von Modifizierer trifft dies im Falle des Cr (Abb. 5.6.10) zu; bei Mn, Cu und Ni (bei den beiden letztgenannten Elementen besonders ausgeprägt) erfolgt ein Anstieg der Untergrundsignalflächenwerte oberhalb einer Atomisierungstemperatur von 2300 °C (Abb. 5.6.2, 4, 8). Grund hierfür sind refraktäre Bestandteile der Matrix, die ohne Zugabe des Modifizierers den Pyrolyseschritt überdauern.

Für eine endgültige Festlegung des Temperaturprogramms der Simultanbestimmung dieser Elemente in Urinreferenzmaterial müssen auch die Signalverläufe (Abbildungen 5.6.3-12, Anhang) herangezogen werden. Sehr niedrige Pyrolysetemperaturen führen zu einer schlechten zeitlichen Auftrennung von Analyt- und Untergrundsignal mit der Gefahr einer Überkor-

rektur zu Beginn der Atomisierung. Auf das Problem hoher aber unzureichender Pyrolysetemperaturen ist bereits eingegangen worden.

So kommt man zum Schluss, dass für die Simultanbestimmung der Elemente Cu, Mn, Al, Ni und Cr in Urin bei der Festlegung der Kompromissbedingungen die Einstellung einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C sowie einer Atomisierungstemperatur von 2300 °C geeignet erscheint, auch wenn sich die optimalen Bedingungen der einzelnen Elemente voneinander unterscheiden (Tab. 5.6.3).

Tab. 5.6.3: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Aus den Abb. 5.6.1-5.6.10 ermittelte optimale Parameter für die einzelnen Elemente

Element	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
T _{Pvt.} opt. [°C]	1200	1200	1300	1500	1300
T _{At.} opt. [°C]	2100	2100	2300	2200	2300

Tab. 5.6.4 zeigt das bei dem Additionsverfahren angewandte Temperaturprogramm.

Es werden jeweils vier Kalibrationskurven (sowohl ohne Einsatz von Modifizierern als auch in Gegenwart von 0,015 mg Mg(NO₃)₂) erstellt, welche sich jeweils aus vier Messpunkten (Tab. 5.6.5), ermittelt aus dem Mittelwert dreier Messungen, zusammensetzen.

Tab. 5.6.4: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Temperaturprogramm bei der simultanen Elementbestimmung in Urinreferenzmaterial (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	1200	10	20	250
Atomisierung	2300	0	5	0
Reinigung	2450	1	3	250

Tab. 5.6.5: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: „Bekannte“ Analytgehalte an den jeweiligen Messpunkten

Element	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Konz., Messpunkt 1 [µg/l]	0	0	0	0	0
Konz., Messpunkt 2 [µg/l]	3	1	10	5	2
Konz., Messpunkt 3 [µg/l]	6	2	20	10	4
Konz., Messpunkt 4 [µg/l]	9	3	30	15	6

Die Abb. 5.6.11, 12 zeigen beispielhaft die bei dem Additionsverfahren erhaltenen Kalibrierungskurven (jeweils die erste von vier Kalibrationen):

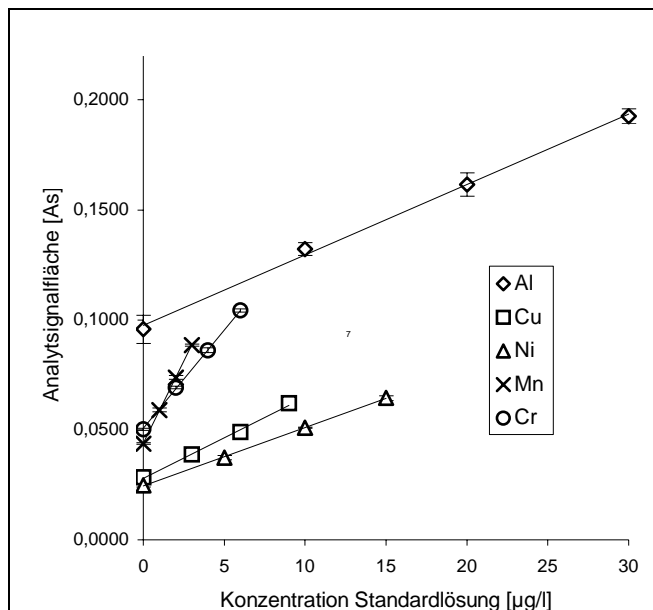


Abb. 5.6.11: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Urinanalyse, Standardaddition, mit Zusatz von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

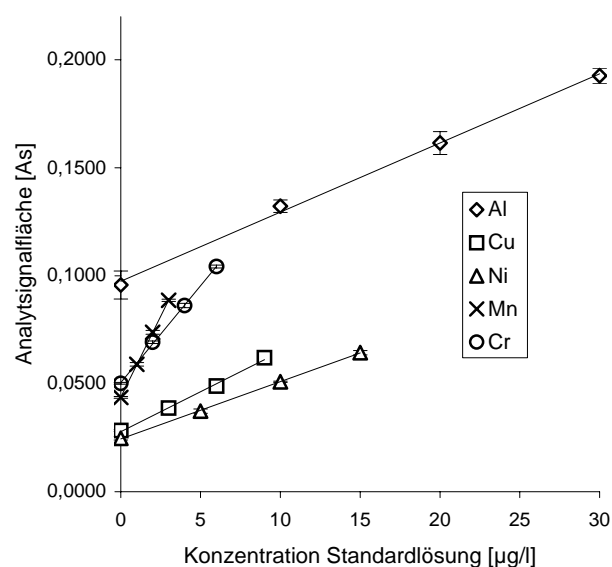


Abb. 5.6.12: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Urinanalyse, Standardaddition, ohne Zusatz von Modifizierern

Die Tab. 5.6.6, 7 enthalten die bei allen Additionsverfahren erhaltenen Ergebnisse, welche in Tab. 5.6.8 mit den vom Hersteller des Urinreferenzmaterials angegebenen Referenzwerten [204] gegenübergestellt werden. Es liegt eine gute Übereinstimmung vor.

Tab. 5.6.6: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial ohne Zusatz von Modifizierern. Einzelergebnisse

Messung	Cu-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Mn-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Al-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Ni-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Cr-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]
1. Messung	25,9 0,4	10,8 0,1	146 0,3	38,9 0,8	21,9 0,2
2. Messung	27,2 0,4	11,9 0,1	145 0,3	43,0 0,8	22,9 0,2
3. Messung	25,3 0,3	12,5 0,1	134 0,3	40,4 0,8	23,1 0,2
4. Messung	24,1 0,3	11,3 0,1	143 0,3	40,1 0,8	21,9 0,2

Tab. 5.6.7: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial in Gegenwart von 0,015 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Einzelergebnisse

Messung	Cu-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Mn-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Al-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Ni-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]	Cr-Gehalt [µg/l] Nachweisgrenze [µg/l]
1. Messung	28,4 0,4	11,2 0,1	120 0,5	36,1 0,6	22,2 0,1
2. Messung	25,3 0,4	11,1 0,1	108 0,4	37,5 0,6	22,3 0,1
3. Messung	29,8 0,4	12,3 0,1	137 0,4	41,6 0,6	23,2 0,1
4. Messung	28,6 0,4	12,3 0,1	140 0,5	40,0 0,6	23,3 0,1

Tab. 5.6.8: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial. Gesamtergebnis

Analyt	Gehalt, o. Modifizierer [$\mu\text{g/l}$]	Gehalt, mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [$\mu\text{g/l}$]	Referenzwert [$\mu\text{g/l}$]
Cu	25,6 ($\pm 1,3$)	28,0 ($\pm 1,9$)	28,0
Mn	11,6 ($\pm 0,7$)	11,7 ($\pm 0,7$)	13,0
Al	142 (± 5)	126 (± 15)	132
Ni	40,6 ($\pm 1,7$)	38,8 ($\pm 2,5$)	40,0
Cr	22,5 ($\pm 0,6$)	22,8 ($\pm 0,6$)	20,0

Es zeigt sich, dass die simultane Bestimmung der Elemente Cu, Mn, Al, Ni und Cr in Urin (ohne Probenvorbereitung) möglich ist. Sowohl die Messung in Gegenwart als auch in Abwesenheit von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ führt auf dem ersten Blick zu einer guten Übereinstimmung zwischen den ermittelten Analytgehalten und den angegebenen Referenzwerten. Im Hinblick auf die Al-Bestimmung ist der Einsatz eines Modifizierers geboten, da dies zu besseren Korrelationskoeffizienten führt (Anhang: Tab. 5.6.9, 10)

Für diesen Elementsatz eignet sich Ir als Permanentmodifizierer (Vorgehensweise zur Beschichtung des Graphitrohres siehe Abschnitt 5.3, Tab. 5.3.5) nicht. Bei diesen Messungen beträgt das Gesamtvolumen pro Injektion 20 μl , zusammengesetzt aus 10 μl des reinen Lösungsmittels (0,2 prozentige wässrige HNO_3 -Lösung) sowie 10 μl der Fünfelementlösung mit den in Tabelle 5.6.1 angegebenen Analytkonzentrationen. Auch bei diesen Messungen wird auf das in Tab. 5.6.2 zusammengefasste Temperaturprogramm zurückgegriffen, ergänzt um die in den Überschriften der betreffenden Signale angegebenen Werte für T_{Pyr} und T_{At} (Abb. 5.6.23-27, Anhang).

Es ist ersichtlich, dass mit Ir als chemischem Permanentmodifizierer lediglich bei den Elementen Cu und Mn zufriedenstellende Signale erhalten werden (Abb. 5.6.23, 24). Dagegen ist die Freisetzung absorbierbarer Al-, Ni- und Cr-Atome gehemmt und bedarf sehr hoher Atomisierungstemperaturen (≥ 2400 °C) bzw. verlängerter Atomisierungszeiten (Abb. 5.6.25-27, Anhang), damit es überhaupt zu einer vollständigen Signalausbildung kommt.

Diese extremen Bedingungen bergen die Gefahr niedriger Standzeiten des Atomisators.

5.7 Der Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd

In diesem Abschnitt soll die Möglichkeit der Simultanbestimmung der Elemente Pb, Bi, Tl und Cd untersucht werden. Es handelt sich hierbei um Elemente mit hohen charakteristischen Massen (Bi, Tl, [216]), mit einer hohen Flüchtigkeit (Cd; Bi und Tl in Form von leichtflüchtigen Verbindungen) und (in den Fällen des Pb und Cd) niedrigen Absorptionswellenlängen (siehe Abschnitt 5.2). Untersuchungsgegenstand ist zunächst eine synthetische wässrige Lösung, welche die besagten Elemente enthält. Danach wird die Durchführbarkeit der Multielement-GF-AAS bei der Bestimmung der besagten vier Elemente in Augenschein genommen. Es werden sowohl Pyrolyse- als auch Atomisierungskurven in Gegenwart unterschiedlicher chemischer Modifizierer (kurz: Modifizierer) aufgenommen und miteinander verglichen.

5.7.1 Simultane Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Gegenwart verschiedener chemischer Modifizierer ohne weitere Zusätze

Die Analysenbedingungen sind in den folgenden Tab. 5.7.1-3 angegeben.

Tab 5.7.1: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Analytkonzentrationen der Vierelementlösung sowie Charakterisierung der Strahlungsquellen

Element	c [µg/l]	Strahlungsquelle			
		Typ	λ [nm]	I [mA]	Int. [counts]
Pb	50	HKL	283,3	12	407
Bi	100	EDL	223,1	380	245
Tl	100	HKL	276,8	10	407
Cd	2	EDL	228,8	270	168

Tab. 5.7.2: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Temperaturprogramm bei der Variation der Atomisierungstemperatur (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	500	10	20	250
Atomisierung	var.	0	3	0
Reinigung	2450	1	3	250

Tab. 5.7.3: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Temperaturprogramm bei der Variation der Pyrolysetemperatur (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	var.	10	20	250
Atomisierung	1700	0	3	0
Reinigung	2450	1	3	250

5.7.1.1 Betrachtung des Elementsatzes

In Abwesenheit von chemischen Modifizierern ist der stark eingeschränkte Pyrolysebereich aller vier Elemente (insbesondere bei Cd, rote Linie, und Bi, blaue Linie mit einer maximal einstellbaren Pyrolysetemperatur T_{Pyr} von 400 °C) augenscheinlich (Abb. 5.7.1, 2).

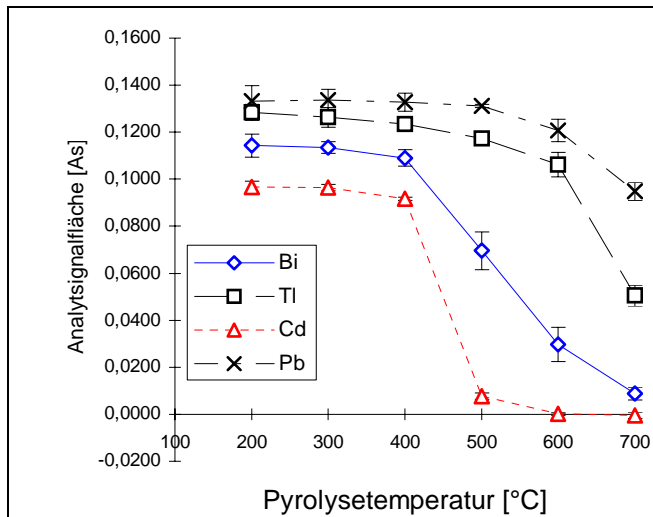


Abb. 5.7.1: Analytensignalfläche gegen Pyrolysetemperatur. Ohne Modifizierer

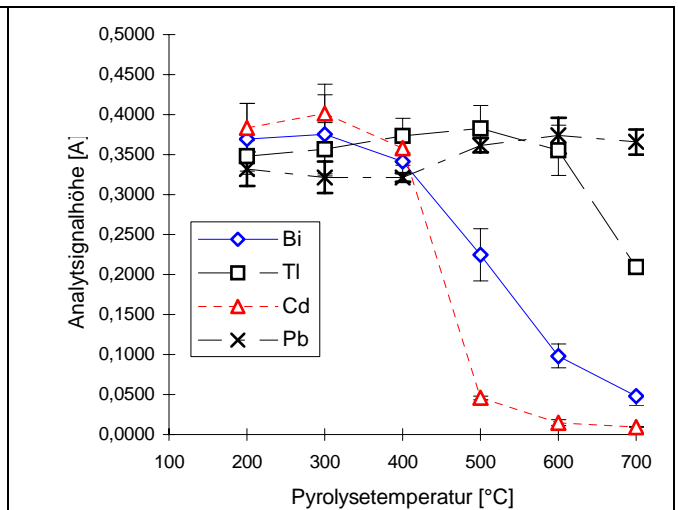


Abb. 5.7.2: Analytensignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur. Ohne Modifizierer

Die in vielen Fällen schlechte Reproduzierbarkeit der Analytensignalthöhenmessung lässt sich mit der alleinigen Betrachtung der Analytensignalfläche nur bedingt vermeiden, da beim Bi keine Verbesserung eintritt.

Eine Betrachtung der ohne Modifizierer aufgenommenen Kurven führt zur Schlussfolgerung, dass beim Elementsatz Pb, Bi, Tl und Cd unter diesen Bedingungen eine Analyse nur bedingt möglich wäre, da zum einen die höchste einstellbare Pyrolysetemperatur mit 400 °C weit unter den Temperaturen liegt, bei denen eventuelle Matrixbestandteile wirkungsvoll entfernt werden könnten.

So ist der Einsatz von Modifizierern bei der simultanen Bestimmung der Elemente Bi, Pb, Tl und Cd unerlässlich. Der Modifizierer vermag, den Analyten zu stabilisieren. Damit ist gewährleistet, dass eine vergleichsweise hohe Pyrolysetemperatur zum Zweck einer weitgehenden Matrixentfernung eingestellt werden kann. Desweiteren erfolgt die Atomisierung im Bereich höherer Atomisierungstemperaturen. Unter diesen Bedingungen wird die Möglichkeit einer Rekombination zwischen Analyt und Matrixbestandteil auf ein Minimum reduziert.

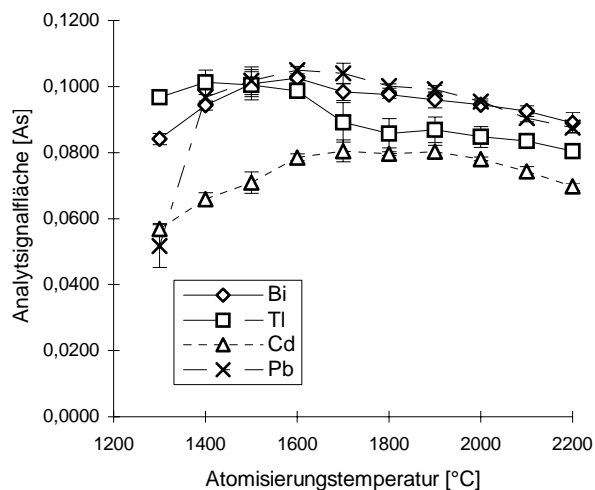


Abb. 5.7.3: Analytensignalfläche gegen Atomisierungstemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

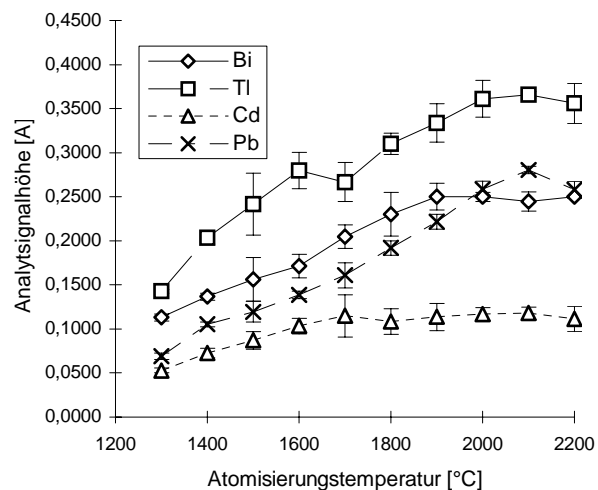


Abb. 5.7.4: Analytensignalthöhe gegen Atomisierungstemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

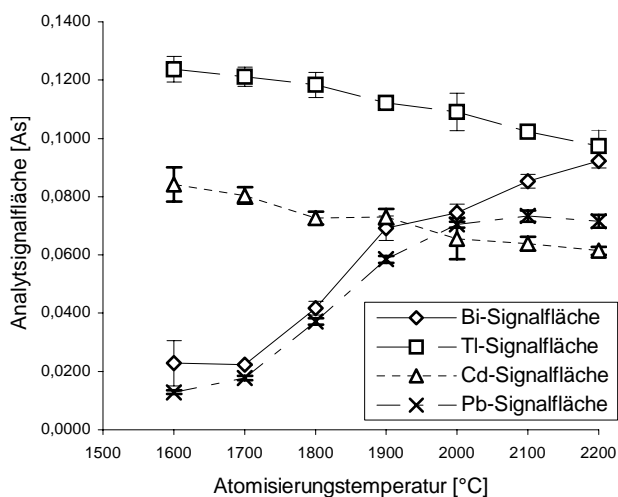


Abb. 5.7.5: Analytensignalfläche gegen Atomisierungstemperatur in Gegenwart von $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

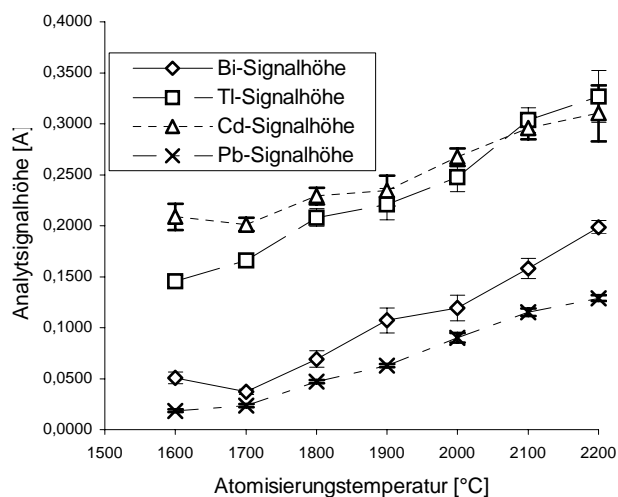


Abb. 5.7.6: Analytensignalthöhe gegen Atomisierungstemperatur in Gegenwart von $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

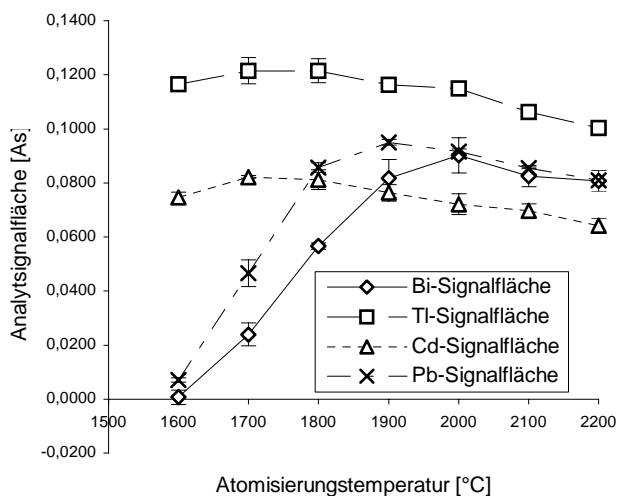


Abb. 5.7.7: Analytensignalfläche gegen Atomisierungstemperatur in Gegenwart von Ir

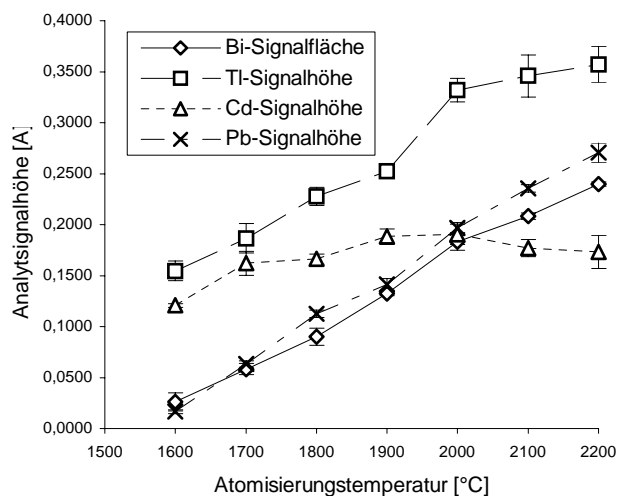


Abb. 5.7.8: Analytensignalthöhe gegen Atomisierungstemperatur in Gegenwart von Ir

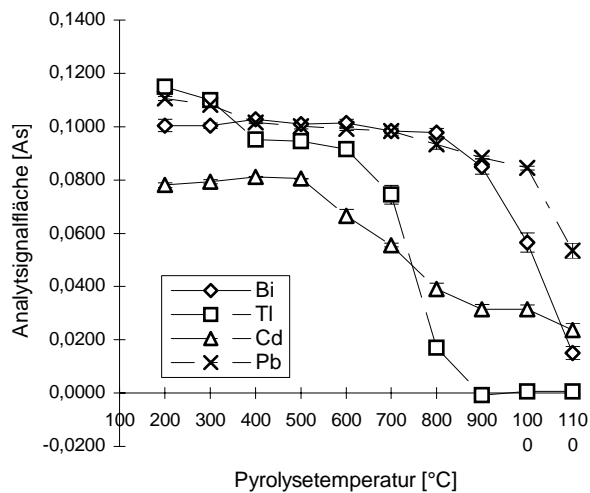


Abb. 5.7.11: Analytensignalfäche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

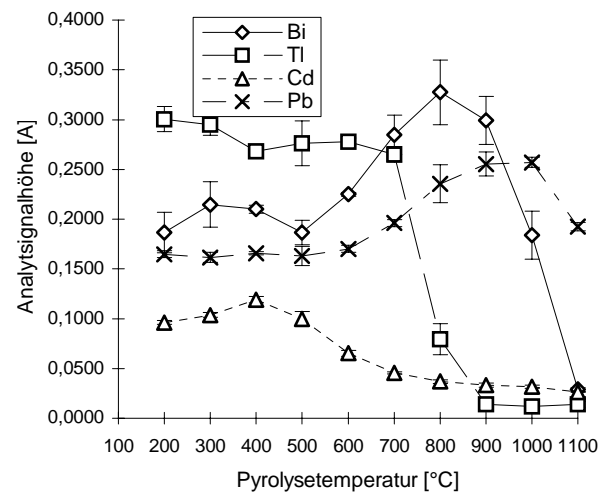


Abb. 5.7.12: Analytensignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

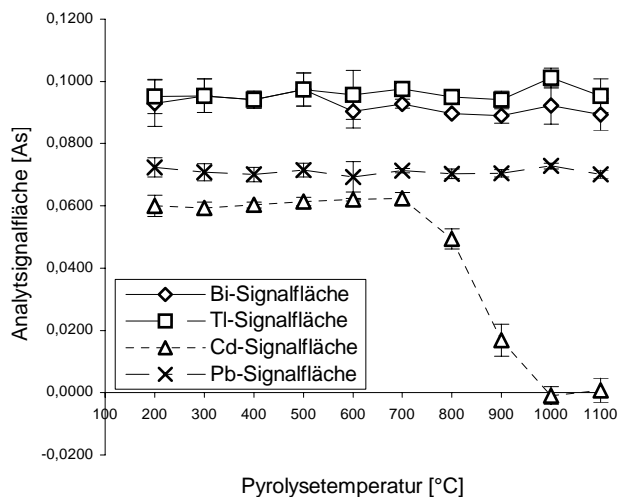


Abb. 5.7.13: Analytensignalfäche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

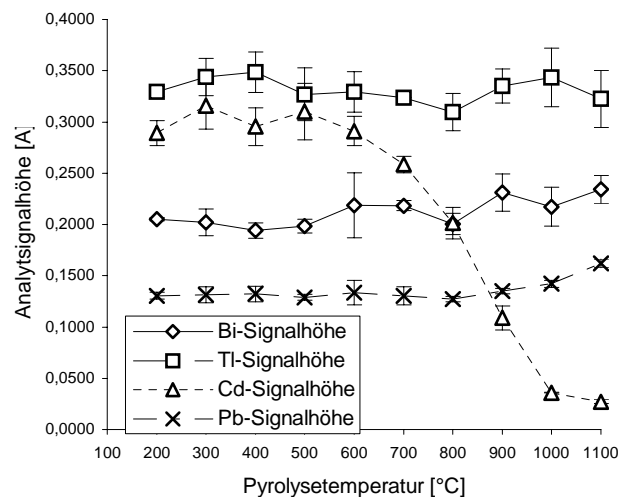


Abb. 5.7.14: Analytensignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

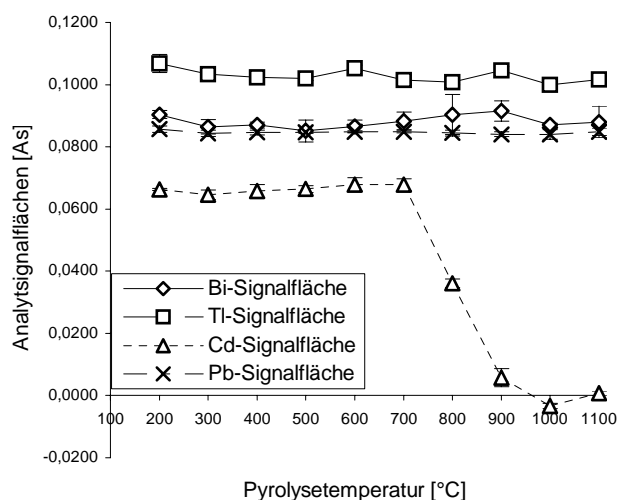


Abb. 5.7.15: Analytensignalfächen gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Ir

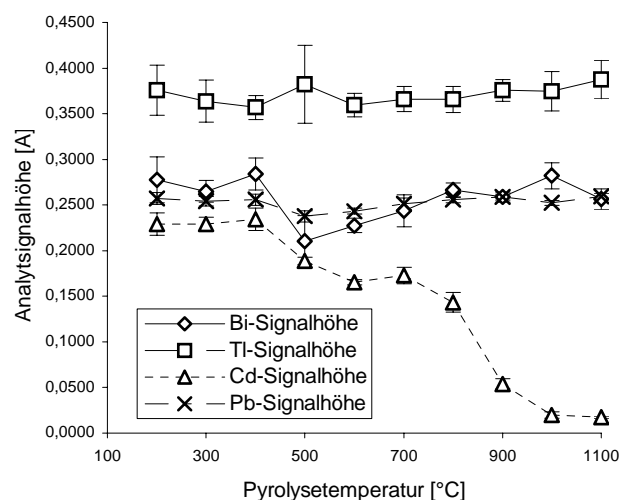


Abb. 5.7.16: Analytensignalthöhen gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Ir

Im Falle eines Verzichtes auf einen chemischen Modifizierer stellt man in vielen Fällen eine höhere Absorption fest. Dies wird bei der Betrachtung der einzelnen Elemente im folgenden Abschnitt deutlich.

In allen Fällen führen die in dieser Studie eingesetzten chemischen Modifizierer zu einer Erweiterung des Pyrolysetemperaturbereiches.

5.7.1.2 Betrachtung der einzelnen Elemente

Eine separate Betrachtung der Elemente führt zu weiteren wichtigen Erkenntnissen hinsichtlich der optimalen Analysenbedingungen.

5.7.1.2.1 Betrachtung des Cd

Das Problem in der Cd-Bestimmung mittels GF-AAS beruht auf der Leichtflüchtigkeit des Analyten. Der Einsatz chemischer Modifizierer ist unerlässlich, da die Pyrolysetemperatur von 300 °C für eine verlustfreie Bestimmung in der Praxis in vielen Fällen zu niedrig ist. Allenfalls die höhere Empfindlichkeit der Cd-Bestimmung bei niedrigen Temperaturen (Abb. 5.7.19, 20) mag den Verzicht auf Modifizierer rechtfertigen. Der Grund für die Cd-Stabilisierung während der Pyrolyse (Abb. 5.7.19, 20) liegt wohl in der Bildung von intermetallischen Komponenten. Zu bevorzugen ist Pd/Mg(NO₃)₃, welches ebenso wie Ir eine maximale Pyrolysetemperatur von 700 °C ermöglicht. Der Vorteil von Pd/Mg(NO₃)₃ liegt in den höheren Analytsignalhöhenwerten. Die Atomisierungstemperatur ist variabel. Zumindest in Gegenwart matrixfreier Lösungen kann sie auch über 2000 °C liegen, wenn es gilt, dieses leichtflüchtige Element simultan mit refraktären Elementen zu bestimmen.

Dem Verfasser sind für die Systeme Cd-Mg-O und Cd-Ir leider keine Phasendiagramme, welche für die Diskussion herangezogen werden könnten, bekannt. Für Cd-Pd werden mehrere Phasen unterschiedlichen Pd-Anteils angegeben, ohne dass jedoch auf deren thermisches Verhalten eingegangen wird [217].

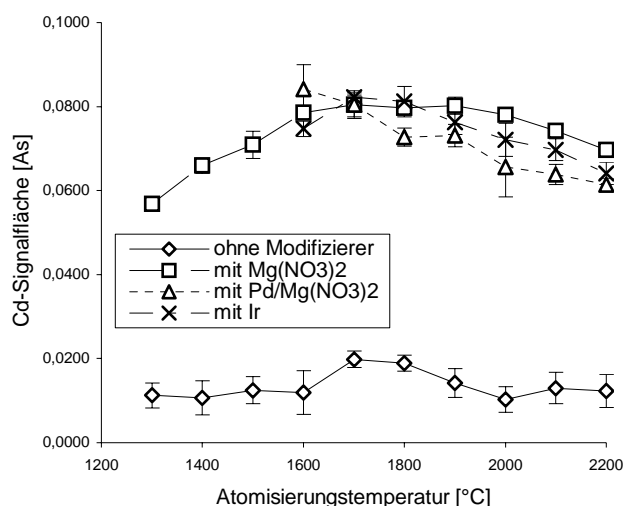


Abb. 5.7.17: Analytsignalfäche von Cd gegen Atomisierungstemperatur

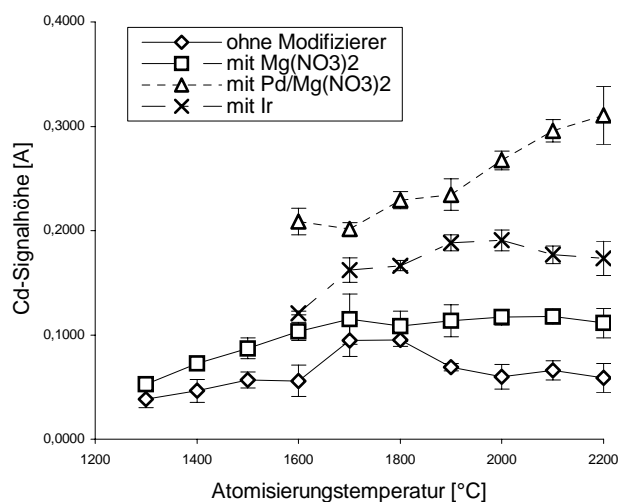


Abb. 5.7.18: Analytsignalthöhe von Cd gegen Atomisierungstemperatur

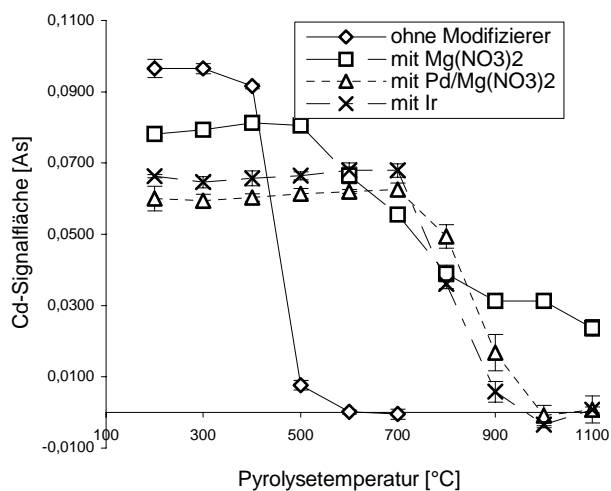


Abb. 5.7.19: Analytsignalfäche von Cd gegen Pyrolysetemperatur

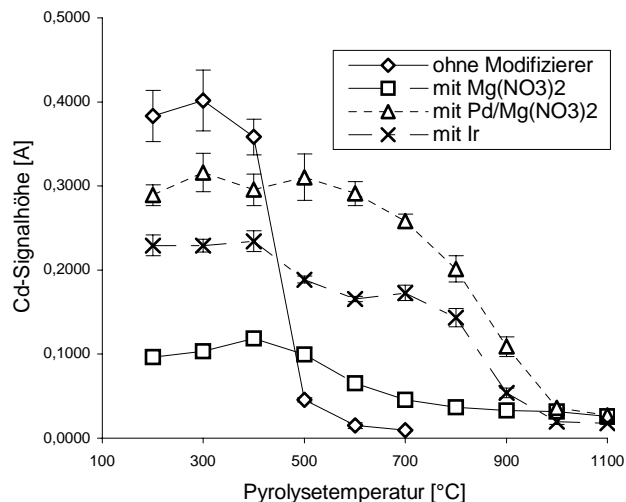


Abb. 5.7.20: Analytsignalthöhe von Cd gegen Pyrolysetemperatur

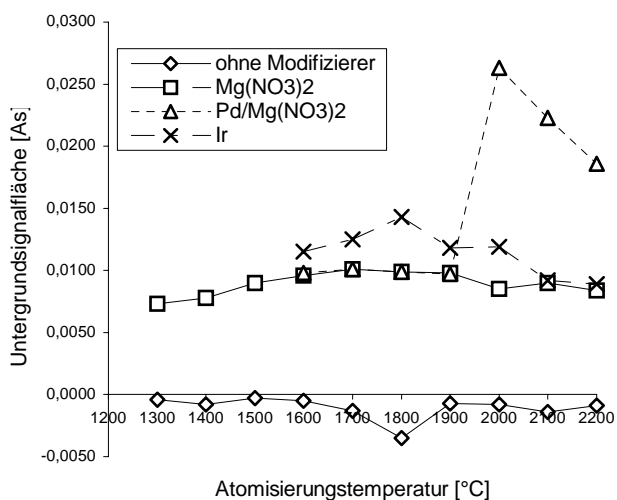


Abb. 5.7.21: Untergrundsignalfäche von Cd gegen Atomisierungstemperatur

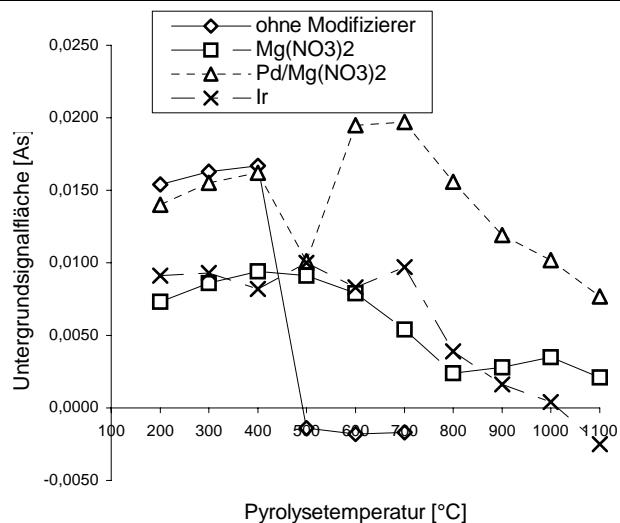


Abb. 5.7.22: Untergrundsignalfäche von Cd gegen Pyrolysetemperatur

5.7.1.2.2 Betrachtung des Tl

Wie Cd gehört auch Tl zu den leichtflüchtigen Elementen mit einem entsprechend eingeschränkten Pyrolysetemperaturbereich. Die Kurvenverläufe sind ähnlich, so dass auf die Diskussion des Elementes Cd verwiesen sei. Die Modifizierer Ir und Pd(NO₃)₂ erscheinen in gleichem Maße geeignet, wobei Pd aufgrund der erhaltenen schmalen Signale zu bevorzugen ist. So ermöglichen sie eine maximale Pyrolysetemperatur von 1100 °C sowie eine große Bandbreite einstellbarer Atomisierungstemperaturen. Es liegt ein Phasendiagramm [218] vor, welches die Stabilisierung des Tl durch die Bildung von β-Pd₃Tl erklären könnte.

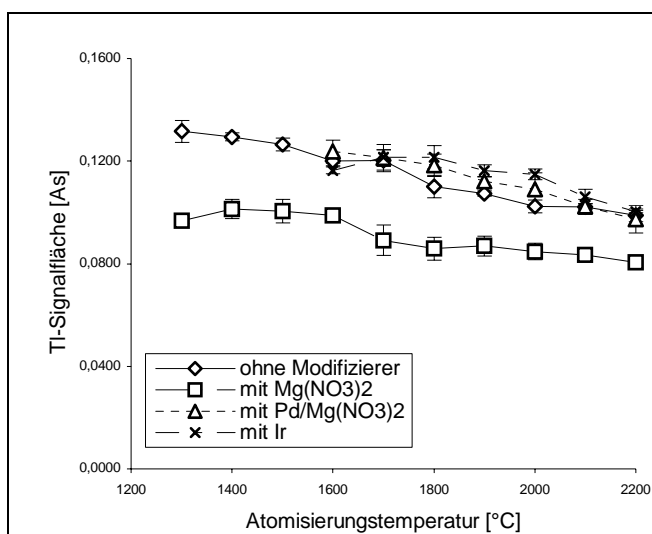


Abb. 5.7.23: Analytsignalfäche von Tl gegen Atomisierungstemperatur

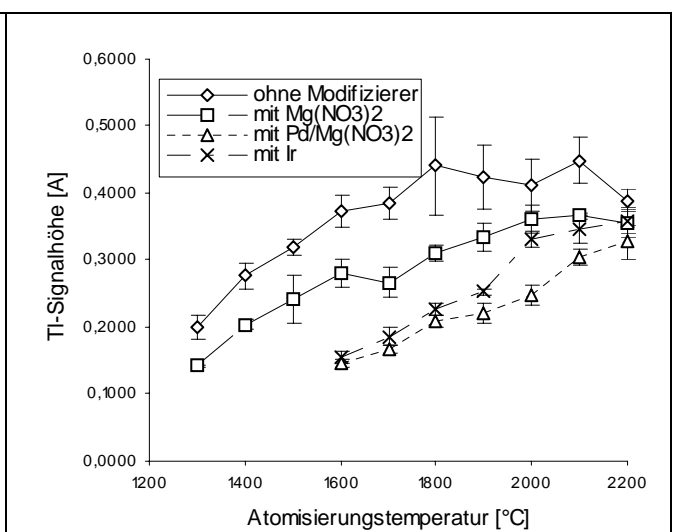


Abb. 5.7.24: Analytsignalthöhe von Tl gegen Atomisierungstemperatur

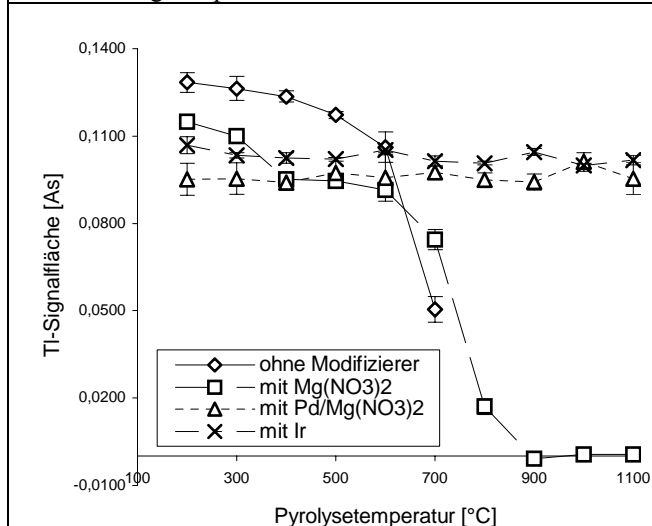


Abb. 5.7.25: Analytsignalfäche von Tl gegen Pyrolysetemperatur

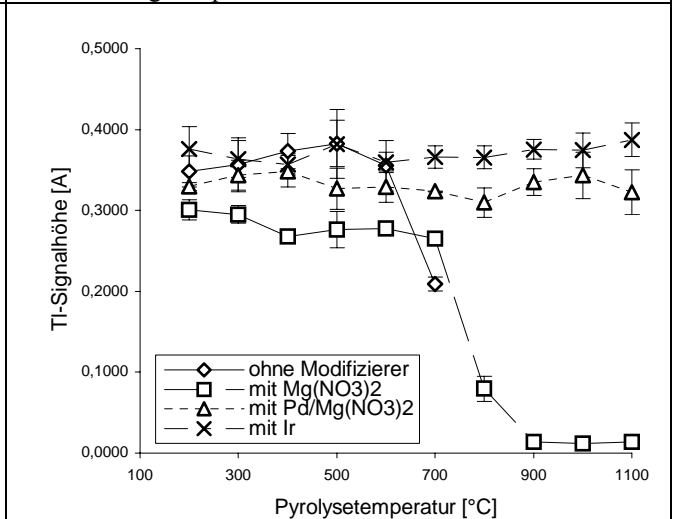


Abb. 5.7.26: Analytsignalthöhe von Tl gegen Pyrolysetemperatur

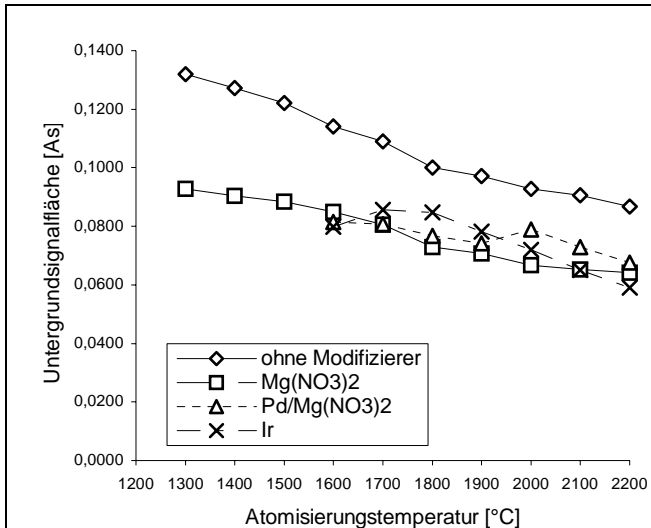


Abb. 5.7.27: Untergrundsignalfäche von Tl gegen Atomisierungstemperatur

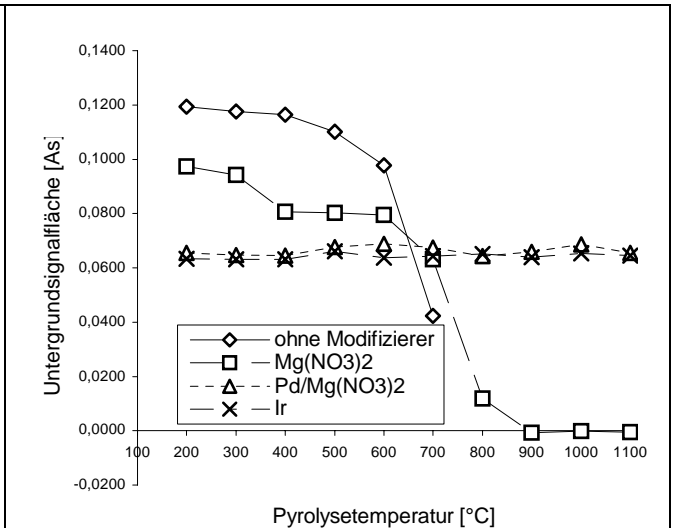


Abb. 5.7.28: Untergrundsignalfäche von Tl gegen Pyrolysetemperatur

5.7.1.2.3 Betrachtung des Bi

Für das System Bi-Pd existiert ein Phasendiagramm, welches die Stabilisierung des Bi (auch) bei hohen Temperaturen erklären könnte. Bi kann auch in Form von β -BiPd₃, welches erst bei 935 °C schmilzt, vorliegen [219].

Wird mit Mg(NO₃)₂ gearbeitet, so sind Mischphasen der Zusammensetzung Bi₂O₃/MgO denkbar, wobei die stabilste Phase (δ -Bi₂O₃/MgO) oberhalb von 800 °C verflüssigt wird [220].

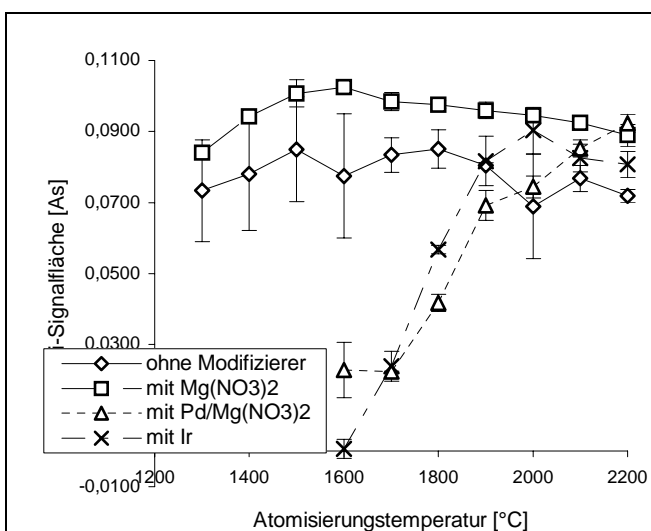


Abb. 5.7.29: Analytsignalfäche von Bi gegen Atomisierungstemperatur

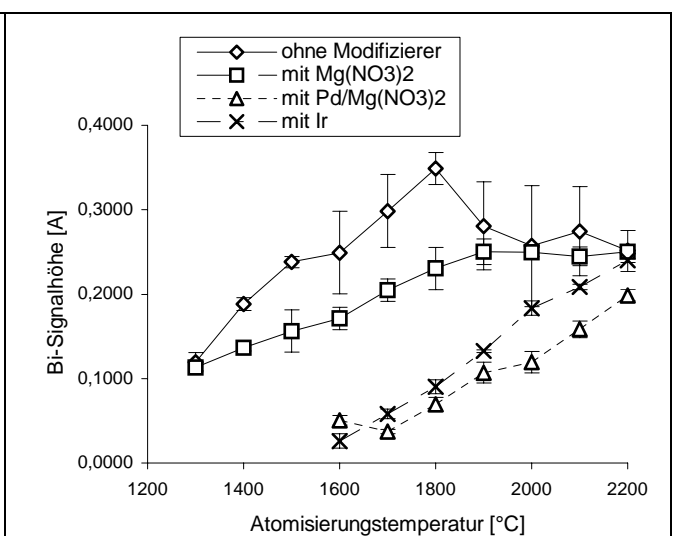


Abb. 5.7.30: Analytsignalthöhe von Bi gegen Atomisierungstemperatur

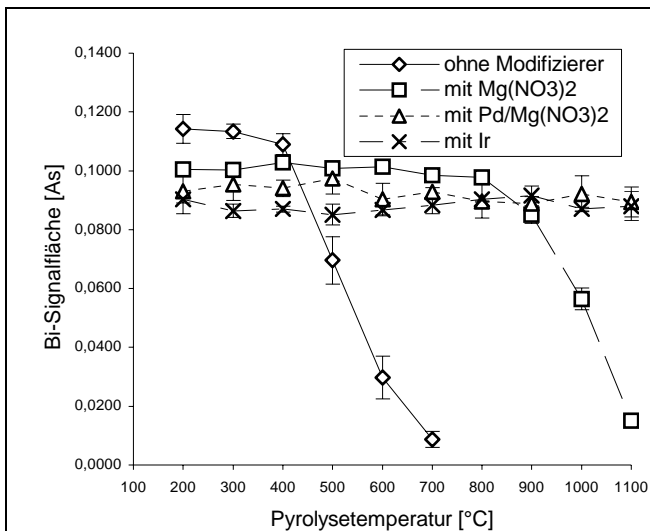


Abb. 5.7.31: Analytsignalfläche von Bi gegen Pyrolysetemperatur

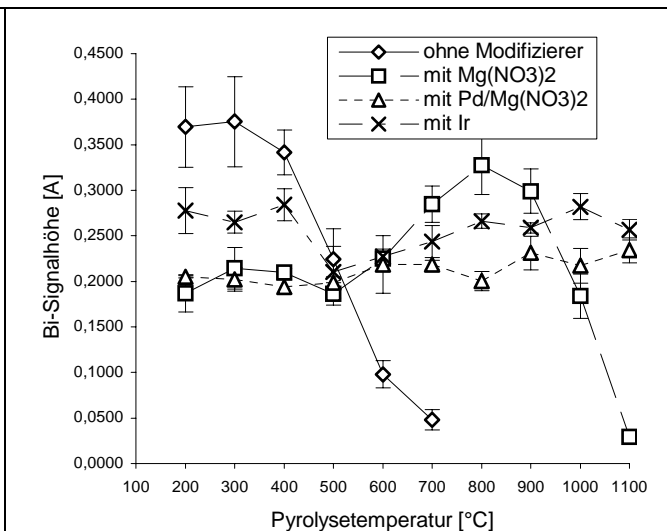


Abb. 5.7.32: Analytsignalthöhe von Bi gegen Pyrolysetemperatur

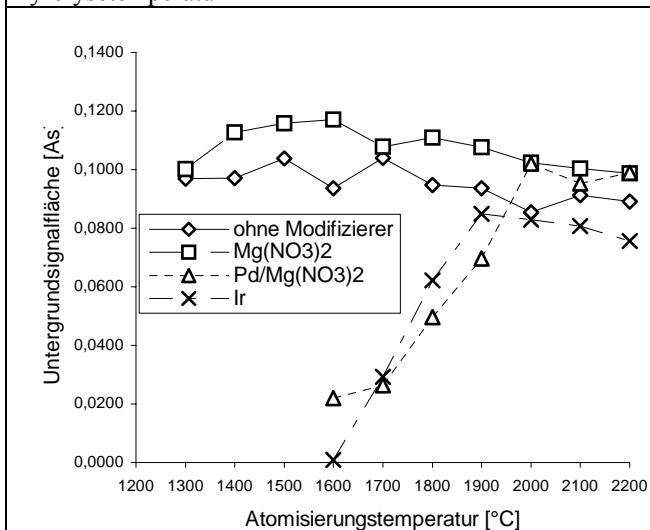


Abb. 5.7.33: Untergrundsignalfläche von Bi gegen Atomisierungstemperatur

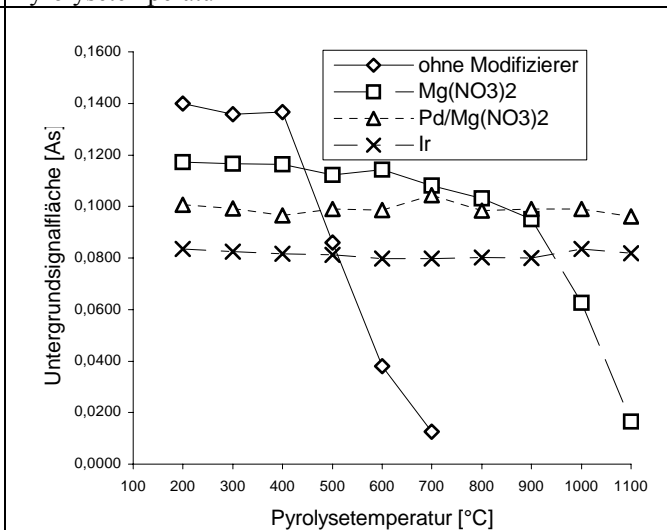


Abb. 5.7.34: Untergrundsignalfläche von Bi gegen Pyrolysetemperatur

5.7.1.2.4 Betrachtung des Pb

Auch für Pb lässt sich dessen Stabilisierung über die Existenz der Phase PbPd_3 im Temperaturbereich zwischen 1220 und 1197 °C erklären [221].

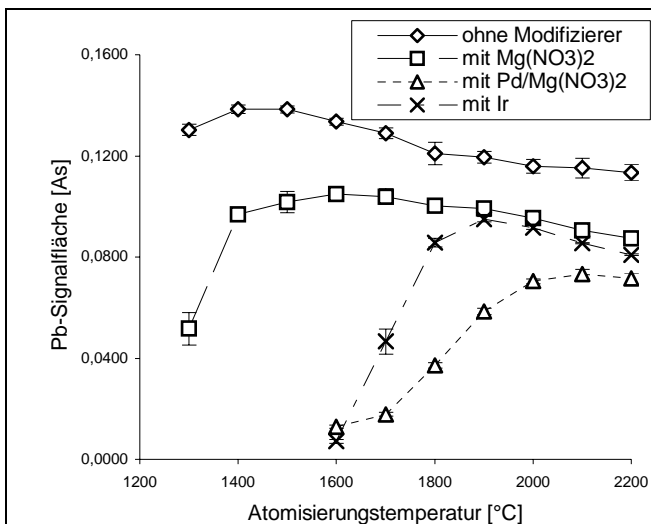


Abb. 5.7.35: Analytsignalfäche von Pb gegen Atomisierungstemperatur

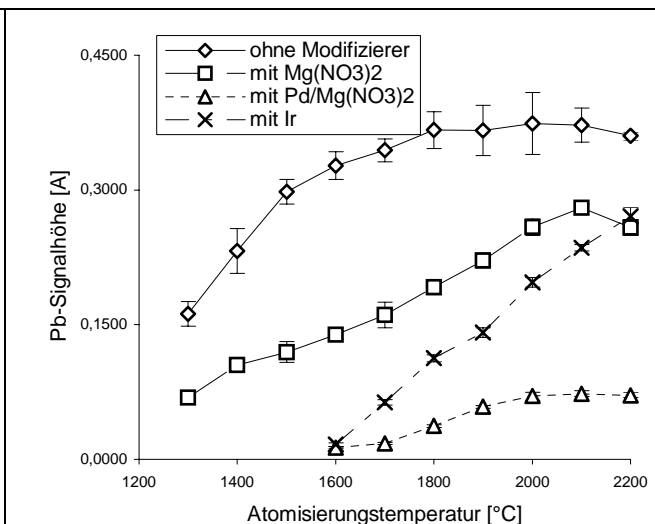


Abb. 5.7.36: Analytsignalthöhe von Pb gegen Atomisierungstemperatur

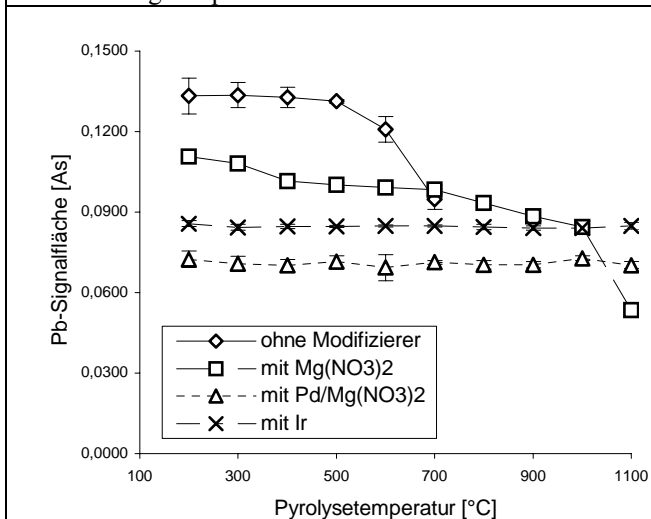


Abb. 5.7.37: Analytsignalfäche von Pb gegen Pyrolysetemperatur

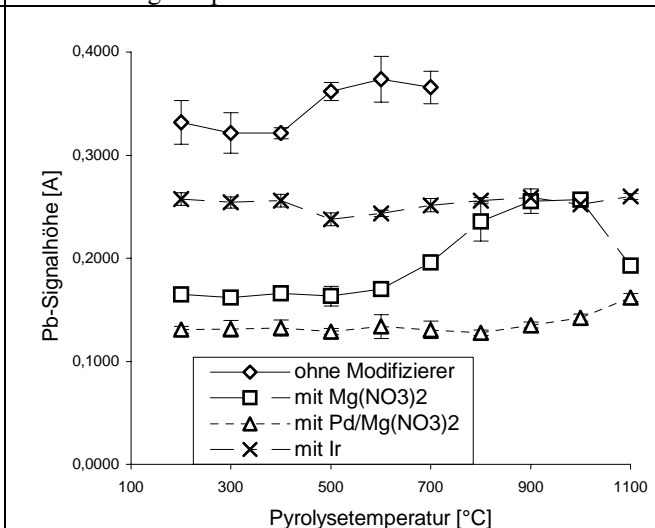


Abb. 5.7.38: Analytsignalthöhe von Pb gegen Pyrolysetemperatur

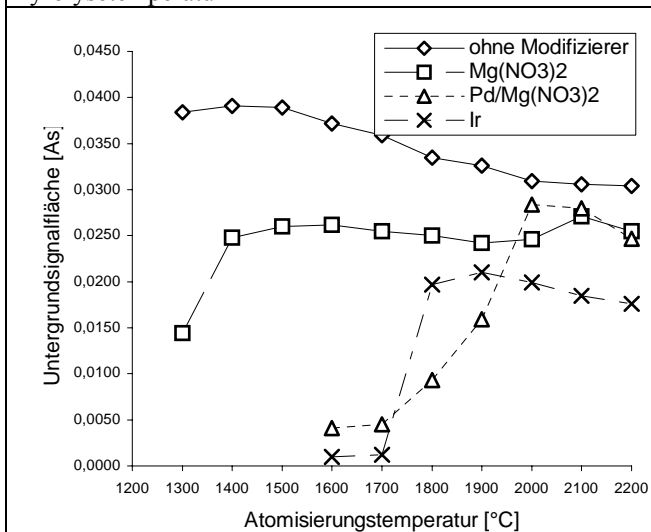


Abb. 5.7.39: Untergrundsignalfäche von Pb gegen Atomisierungstemperatur

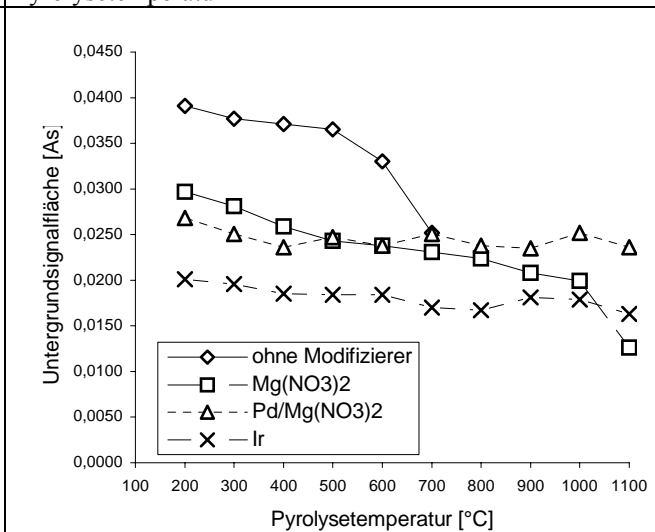


Abb. 5.7.40: Untergrundsignalfäche von Pb gegen Pyrolysetemperatur

5.7.1.3 Darstellung der Messsignale

Eine Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Strahlungsabsorption von Element und Untergrund ist für die Festlegung geeigneter Untersuchungsbedingungen unerlässlich. Mit Hilfe der zeitlich hoch aufgelösten Signale können Geräteparameter, wie der Pyrolyse- und Atomisierungsschritt, optimiert und die Richtigkeit der Untergrundkorrektur kontrolliert werden. Auch die charakteristische Masse des betrachteten Analyten ist ein wichtiger Indikator bei der Qualitätssicherung [222]. Es zeigen sich in vielen Fällen Abweichungen von den vom Gerätehersteller angegebenen Werten, so auch in dieser Studie. Allerdings gilt es zu bedenken, dass die Angaben des Herstellers das Ergebnis von Untersuchungen matrixfreier Lösungen unter den für das betroffene Element optimalen Bedingungen im Einzelelementmodus sind. Auch ist nach den Untersuchungen von L'vov et al. eine unterschiedlich ausgeprägte Selbstabsorption der Lampenemissionslinien, die mit dem Alter der Strahlungsquellen zusammenhängt, eine Ursache für abweichende charakteristische Massen eines bestimmten Elementes, auch wenn die Analyse unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt wird [223]. Der Gerätehersteller selbst räumt eine Differenz der charakteristischen Masse von $\pm 20\%$ ein [216]. Aufgrund der Fülle der Daten sind von jedem Element nur jene Signale dargestellt, die für die Beschreibung und Entscheidungsfindung notwendig sind. Hierbei sind die Kriterien

- Beginn der Signalausbildung nach einer hinreichend langen Zeit (d. h. ca. 1 s nach Einleiten des Atomisierungsschrittes),
- schmales Signal ohne Schulter bei hohen Analytsignalflächenwerten (niedrigen charakteristischen Massen) auch bei Temperaturen $\geq 1300\text{ °C}$,
- niedriges Untergrundsignal bei möglichst fehlerfreier Untergrundkompensation maßgebend.

Im betrachteten Atomisierungstemperaturbereich führen höhere Temperaturen zu schmäleren Signalen. Ein Einfluss auf den Beginn der Signalausbildung (Verschiebung zu früheren Zeiten) zeigt sich in Gegenwart der Modifizierer $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ und Ir, während in Abwesenheit von Modifizierern bzw. Anwesenheit von $0,015\text{ mg Mg(NO}_3)_2$ der Beginn der Signalausbildung für den jeweiligen Analyten gleichbleibend ist (Abb. 5.7.42, 44, 46, 48). Pyrolysetemperaturen unterhalb von 800 °C führen in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ zu breiten Signalen, die im Falle des Pb zur Ausbildung einer Schulter führen (Abb. 5.7.43). Der Grund hierfür liegt darin, dass $\text{Pd(NO}_3)_2$ bei niedrigen Temperaturen nicht vollständig in Pd überführt wird. Der Modifizierer liegt in Form seines Nitratsalzes, Oxid und Metalls vor, welche offenbar in unterschiedlichem Maße stabilisierend wirkt. Andererseits sind die bei den Elementen Pb, Bi,

und Tl in Anwesenheit von Ir erhaltenen Signale gleichbleibend schmal, da Ir als Permanentmodifizierer, im Gegensatz zu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ im Vorfeld der Messung einem Temperaturprogramm ausgesetzt war, mit der Folge des Vorliegens des Ir in einheitlicher Form. Insbesondere die bei der Cd-Bestimmung in Gegenwart von 0,015 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erhaltenen Signale (Abb. 5.7.49) legen das Vorliegen mehrerer Modifiziererspezies mit unterschiedlicher Cd-Stabilität nahe. In Gegenwart von Ir weist das Cd-Signal bei einer Pyrolysetemperatur von $T_{\text{Pyr}} = 700^\circ$, im Gegensatz zu jenem bei $T_{\text{Pyr}} = 300^\circ\text{C}$ eine leichte Verbreiterung auf, bei einer Signalausbildung schon 0,5 s nach Beginn des Atomisierungsschrittes (Abb. 5.7.49). In diesem Falle ist die Verbreiterung, auch in Gegenwart von Ir, auf die im Allgemeinen hohe Flüchtigkeit des Cd zurückzuführen.

Bis auf Pb weichen die charakteristischen Massen, auch unter denen für das jeweilige Element günstigen Untersuchungsbedingungen, von den Herstellerangaben ab, was auch auf die verwendeten Lampen zurückzuführen sein könnte. Vier Jahre vor Erstellung der vorliegenden Versuchsreihe wurden mit den gleichen Lampen vergleichbare Messungen, welche niedrigere charakteristische Massen offenbarten, durchgeführt (Tab. 5.7.4-6). Die Optimierung verschiedener Parameter des Ofenprogrammes, deren Gang in den Tabellen 5.7.7-17 im Anhang dokumentiert ist, erfolgte mit Hilfe des Simplex-Verfahrens nach Nelder und Mead [209]. Abbildung 5.7.41 veranschaulicht diese unter Betrachtung von zwei Variablen. In der vorliegenden Studie beträgt die Anzahl der zu optimierenden Variablen 5. Es sind dies die Pyrolysetemperatur T_{Pyr} , die Pyrolyseaufheizzeit $t_{\text{Auf,Pyr}}$, die Pyrolysehaltezeit $t_{\text{Halt,Pyr}}$, die Atomisierungstemperatur T_{At} sowie die Atomisierungshaltezeit $t_{\text{Halt,At}}$.

Tab. 5.7.4: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Ältere Optimierungsstudie an einer synthetischen, wässrigen Lösung in Gegenwart von $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Ermittlung optimaler Analysenparameter und die dabei ermittelten charakteristischen Massen. Einzelelementmodus, in Klammern: Herstellerangabe

Analyt	c [$\mu\text{g/l}$]	I [mA]	$m_{\text{char,Ein}}$ [pg]	$T_{\text{Pyr,Ein}}$ [$^\circ\text{C}$]	$t_{\text{Pyr,Auf,Ein}}$ [s]	$t_{\text{Pyr,Halt,Ein}}$ [s]	$T_{\text{At,Ein}}$ [$^\circ\text{C}$]	$t_{\text{Halt,At}}$ [s]
Bi	100	380	72 (60)	1000 (1100)	10 (10)	20 (20)	1800 (1700)	6 (5)
Pb	80	12	49 (50)	900 (850)	6 (10)	22 (20)	1800 (1500)	6 (5)
Tl	100	10	63 (53)	700 (700)	14 (10)	20 (20)	1500 (1600)	5 (5)
Cd	5	250	1,9 (1,3)	500 (700)	16 (10)	22 (20)	1300 (1400)	3 (5)

Tab. 5.7.5: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Ältere Optimierungsstudie an einer synthetischen, wässrigen Lösung in Gegenwart von $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Ermittlung optimaler Analysenparameter und die dabei ermittelten charakteristischen Massen. Vierelementmodus, in Klammern: Herstellerangabe

Analyt	c [$\mu\text{g/l}$]	I [mA]	$m_{\text{char,Vier}}$ [pg]	$T_{\text{Pyr,Vier}}$ [$^\circ\text{C}$]	$t_{\text{Pyr,Auf,Vier}}$ [s]	$T_{\text{Pyr,Halt,Vier}}$ [s]	$T_{\text{At,Vier}}$ [$^\circ\text{C}$]	$t_{\text{Halt,At}}$ [s]
Bi	100	380	73 (60)	500 (500)	10 (10)	20 (20)	1700 (1700)	6 (5)
Pb	80	12	52 (50)					
Tl	100	10	73 (53)					
Cd	5	250	2,3 (1,3)					

Tab. 5.7.6: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Ältere Optimierungsstudie an einer synthetischen, wässrigen Lösung in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂. Vergleich der charakteristischen Massen, gemessen im Einzel- bzw. Vierelementmodus

Analyt	m _{char, Ein} [pg]	m _{char, Vier} [pg]
Bi	72	73
Pb	49	52
Tl	63	73
Cd	1,9 (1,3)	2,3

Weiterhin mag auch der Umstand, dass sich die Untersuchungsbedingungen von denen des Herstellers unterscheiden, eine Rolle spielen.

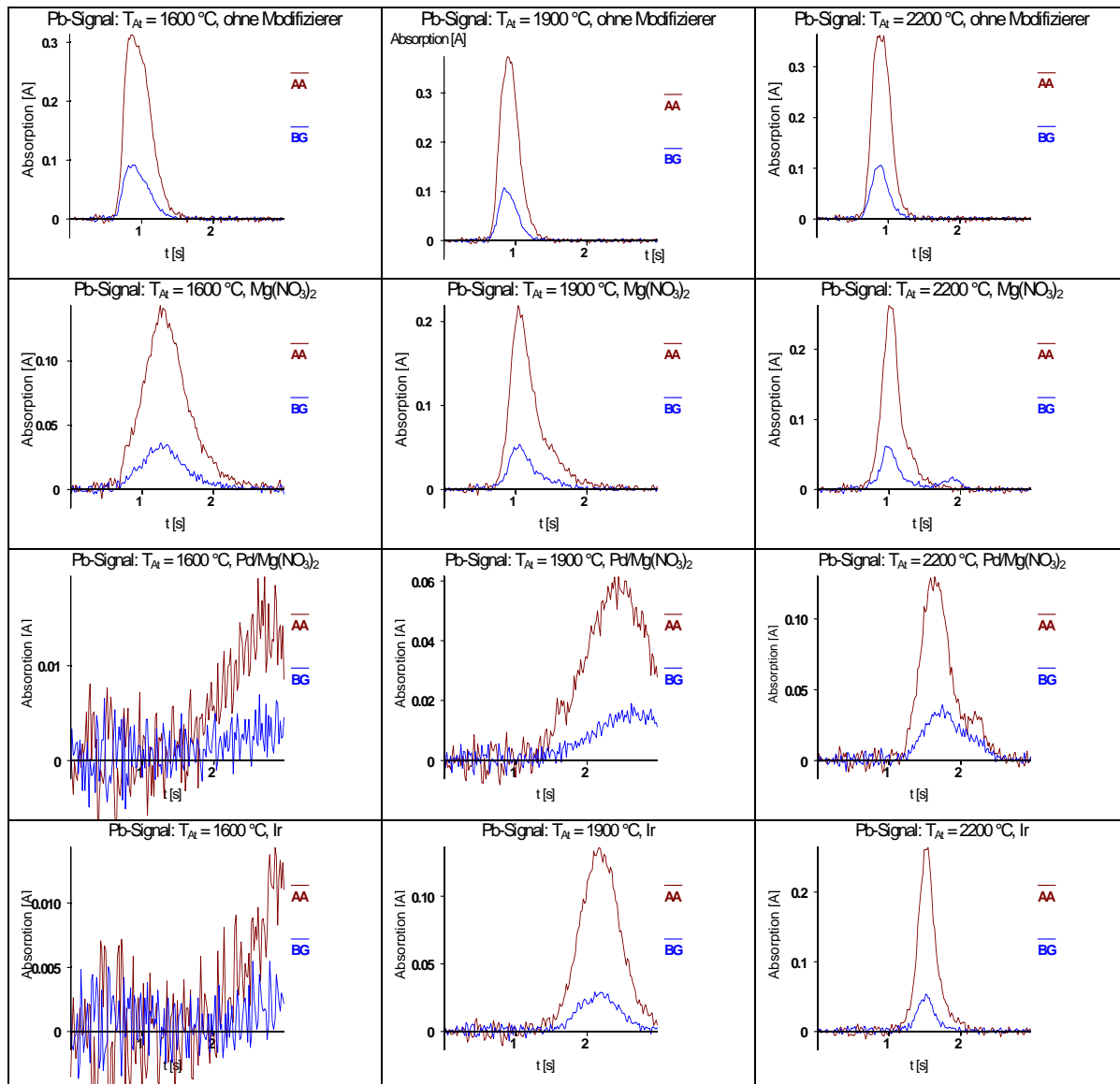


Abbildung 5.7.42: Pb-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern

Tab. 5.7.18: Charakteristische Masse m_{char} von Pb bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 50 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, T_{Pyr} = 1000 °C, T_{At} = 1500 °C, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

T_{At} [°C]	m_{char} , o. M. [pg]	m_{char} , Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Ir [pg]
1300	33,8	85,1		
1400	31,8	45,5		
1500	31,8	43,2		
1600	33,0	41,9	341,1	619,7
1700	34,1	42,3	247,2	94,4
1800	36,4	43,9	118,3	51,3
1900	36,8	44,4	75,2	46,3
2000	38,0	46,1	62,5	48,0
2100	38,2	48,6	60,0	51,5
2200	38,8	50,3	61,5	54,4

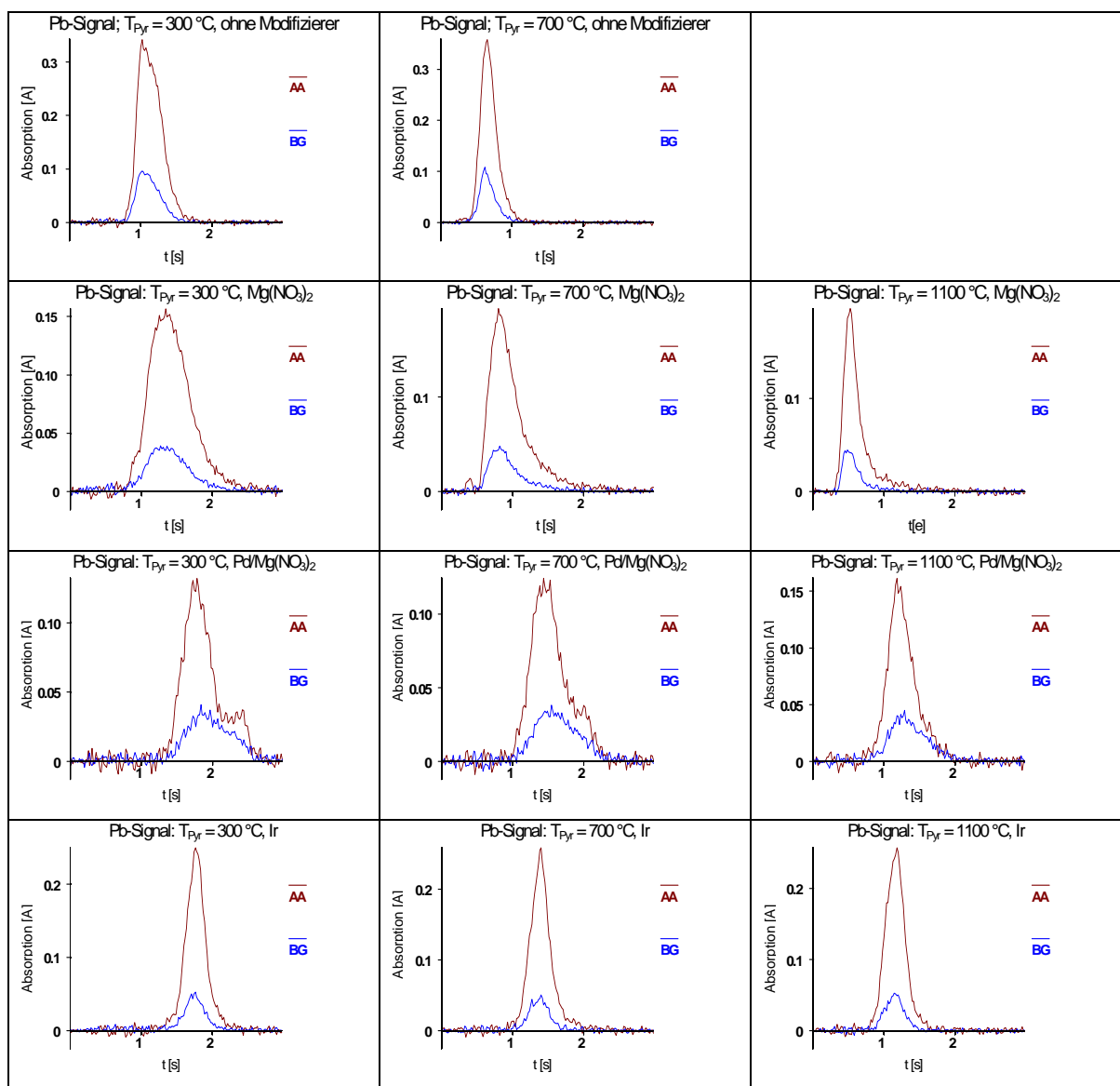


Abb. 5.7.43: Pb-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{PyT} bzw. Modifizierern

Tab. 5.7.19: Charakteristische Masse m_{char} von Pb bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{PyT} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 50 pg in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$, $T_{\text{PyT}} = 1000^\circ\text{C}$, $T_{\text{At}} = 0^\circ\text{C}$, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

$T_{\text{PyT}} [^\circ\text{C}]$	$m_{\text{char, o. M.}} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Ir}} [\text{pg}]$
200	33,0	39,8	60,8	51,3
300	32,9	40,7	62,1	52,2
400	33,2	43,3	62,8	52,0
500	33,5	44,0	61,5	51,9
600	36,5	44,4	63,5	51,9
700	46,4	44,8	61,7	51,9
800		47,1	62,6	52,1
900		49,8	62,5	52,4
1000		52,1	60,4	52,4
1100		82,3	62,7	51,9

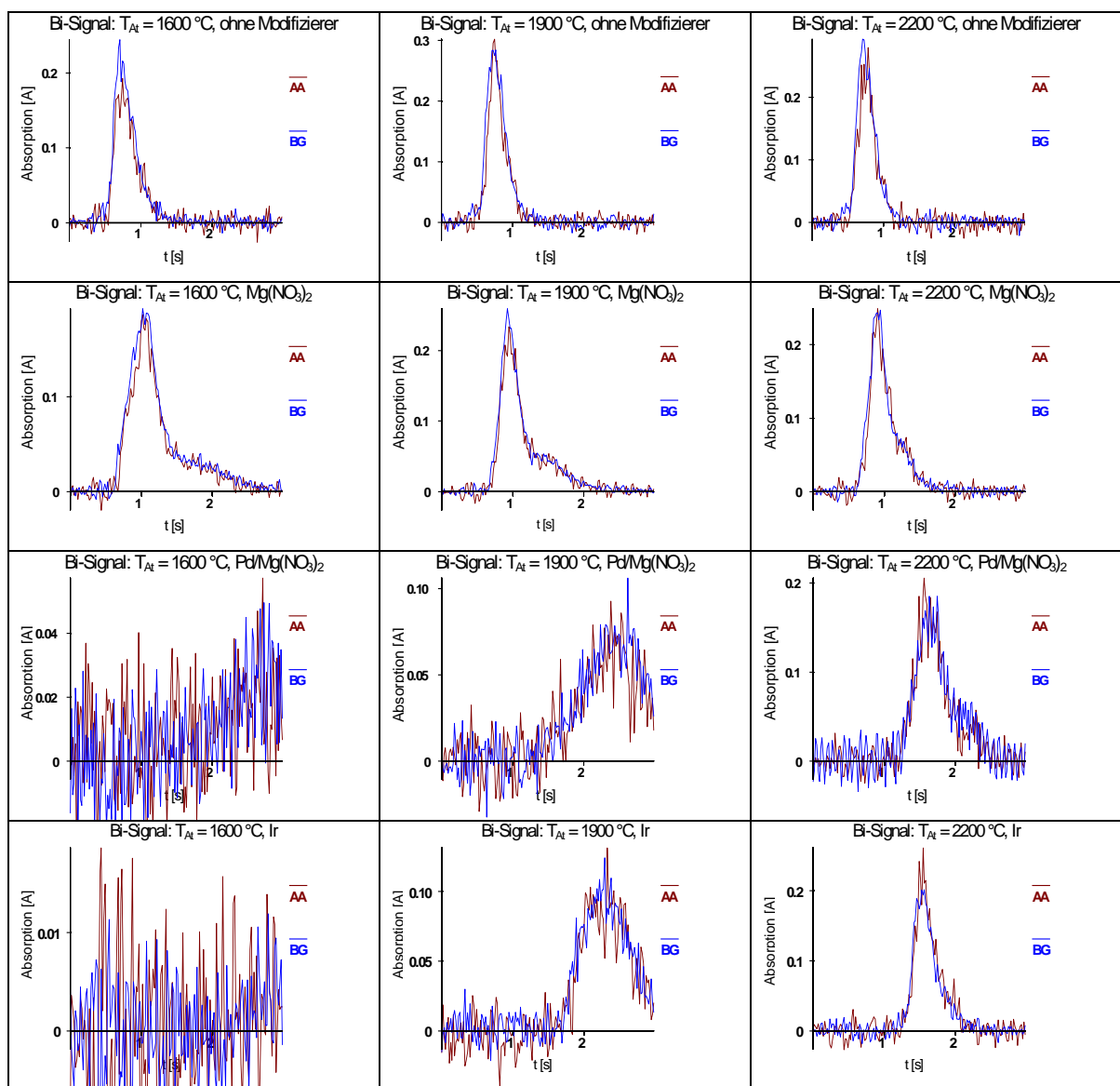


Abb. 5.7.44: Bi-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern

Tab. 5.7.20: Charakteristische Masse m_{char} von Bi bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 60 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, T_{Pyr} = 1100 °C, T_{At} = 1700 °C, Spaltbreite = 0,2 nm)

T_{Pyr} [°C]	m_{char} , o. M. [pg]	m_{char} , Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Ir [pg]
1300	120	105		
1400	113	93		
1500	104	87		
1600	114	86	386	12571
1700	106	89	393	368
1800	103	90	211	155
1900	109	92	127	108
2000	128	93	118	97
2100	115	95	103	107
2200	123	99	95	109

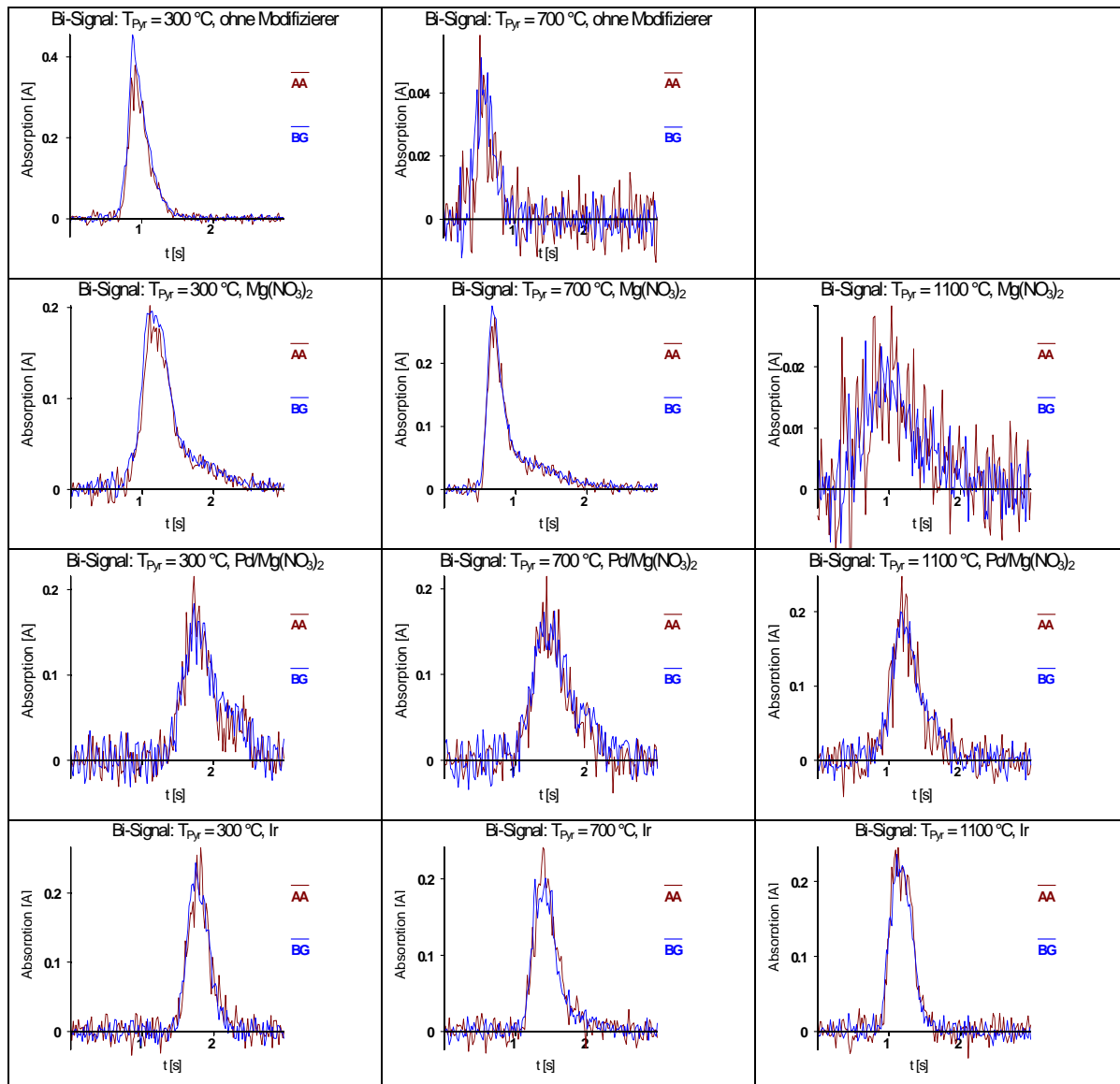


Abb. 5.7.45: Bi-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{PyT} bzw. Modifizierern

Tab 5.7.21: Charakteristische Masse m_{char} von Bi bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 60 pg in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$, $T_{\text{PyT}} = 1100^\circ\text{C}$, $T_{\text{At}} = 1700^\circ\text{C}$, Spaltbreite = 0,2 nm)

$T_{\text{PyT}} [^\circ\text{C}]$	$m_{\text{char, o. M.}} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Ir}} [\text{pg}]$
200	77	88	95	97
300	78	88	92	102
400	81	86	94	101
500	126	87	90	103
600	295	87	97	102
700	1004	89	95	100
800		90	98	97
900		104	99	96
1000		156	95	101
1100		583	98	100

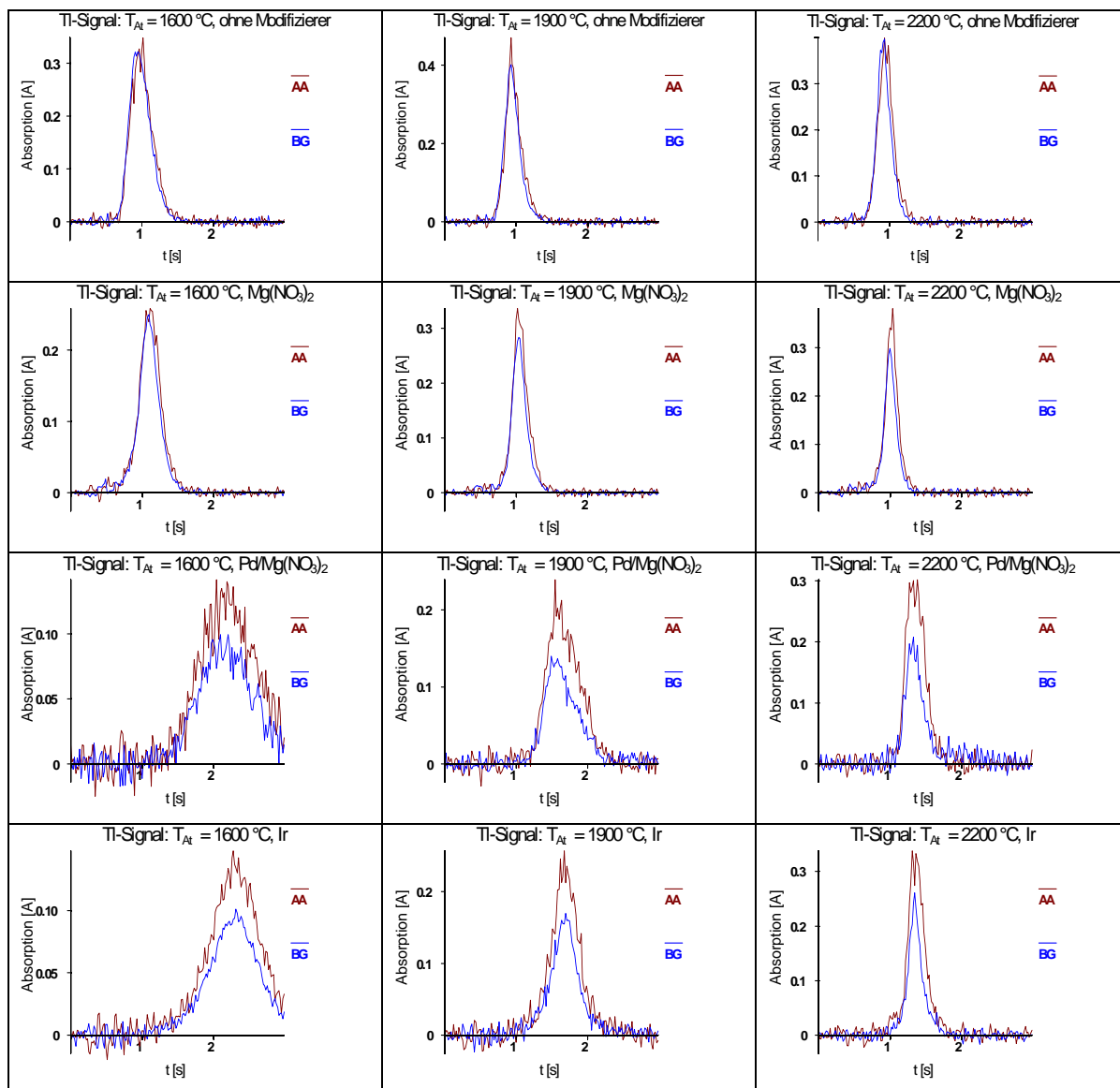


Abb. 5.7.46: Tl-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern

Tab. 5.7.22: Charakteristische Masse m_{char} von Tl bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 53 pg in Gegenwart von $Pd/Mg(NO_3)_2$, $T_{Pyr} = 700$ °C, $T_{At} = 1600$ °C, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

T_{Pyr} [°C]	m_{char} , o. M. [pg]	m_{char} , $Mg(NO_3)_2$ [pg]	m_{char} , $Pd/Mg(NO_3)_2$ [pg]	m_{char} , Ir [pg]
1300	67	91		
1400	68	87		
1500	70	88		
1600	73	89	71	76
1700	73	99	73	72
1800	80	103	74	72
1900	82	101	79	76
2000	86	104	81	77
2100	86	106	86	83
2200	89	109	90	88

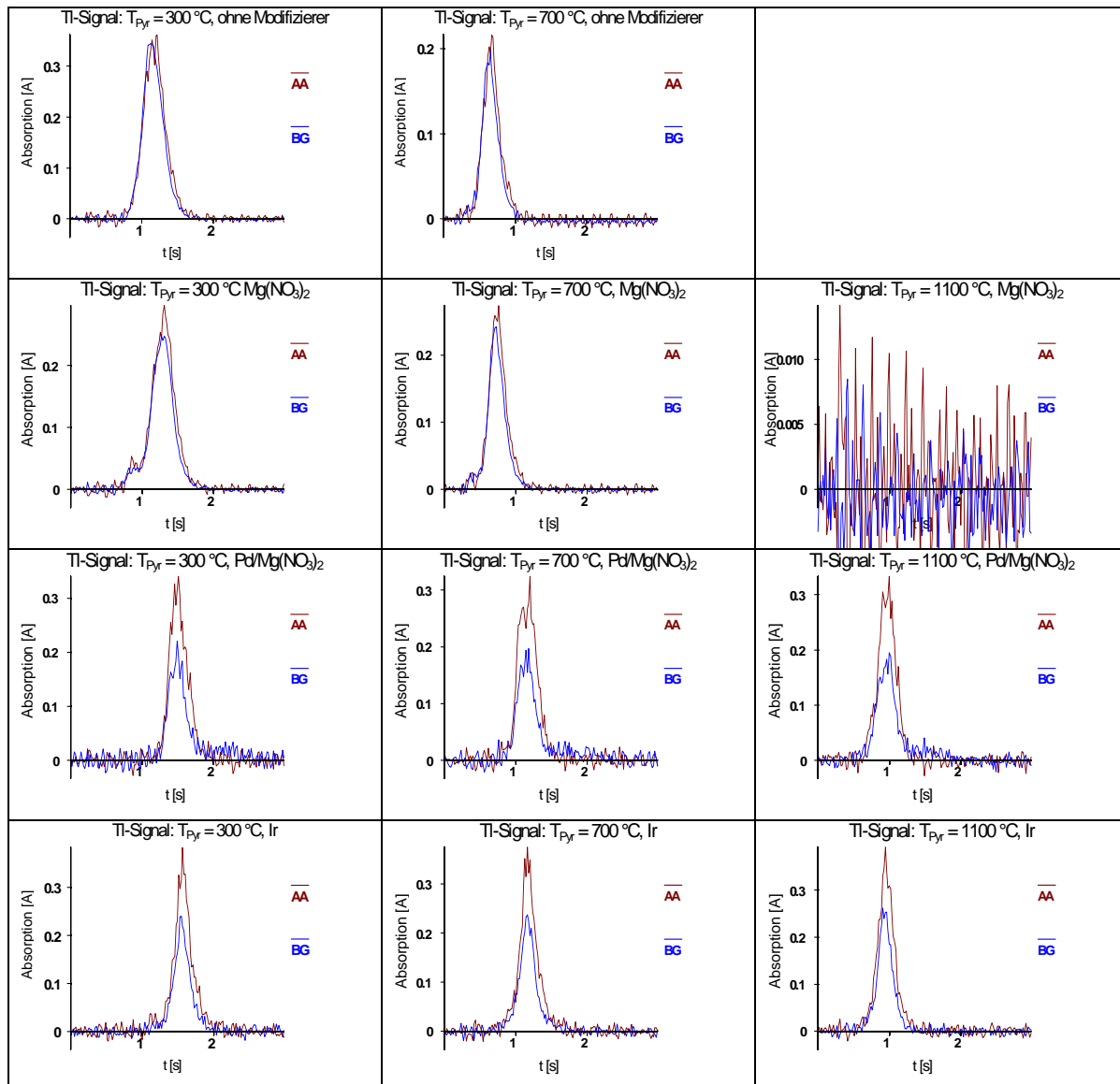


Abb. 5.7.47: Tl-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{PyT} bzw. Modifizierern

Tab. 5.7.23: Charakteristische Masse m_{char} von Tl bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{PyT} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 53 pg in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$, $T_{\text{PyT}} = 700^\circ\text{C}$, $T_{\text{At}} = 1600^\circ\text{C}$, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

$T_{\text{PyT}} [^\circ\text{C}]$	$m_{\text{char, o. M.}} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Ir}} [\text{pg}]$
200	69	77	92	82
300	70	80	92	85
400	71	92	94	86
500	75	93	90	86
600	83	96	92	84
700	174	118	90	87
800		517	93	87
900		-11000	93	84
1000		16500	87	88
1100		12571	92	87

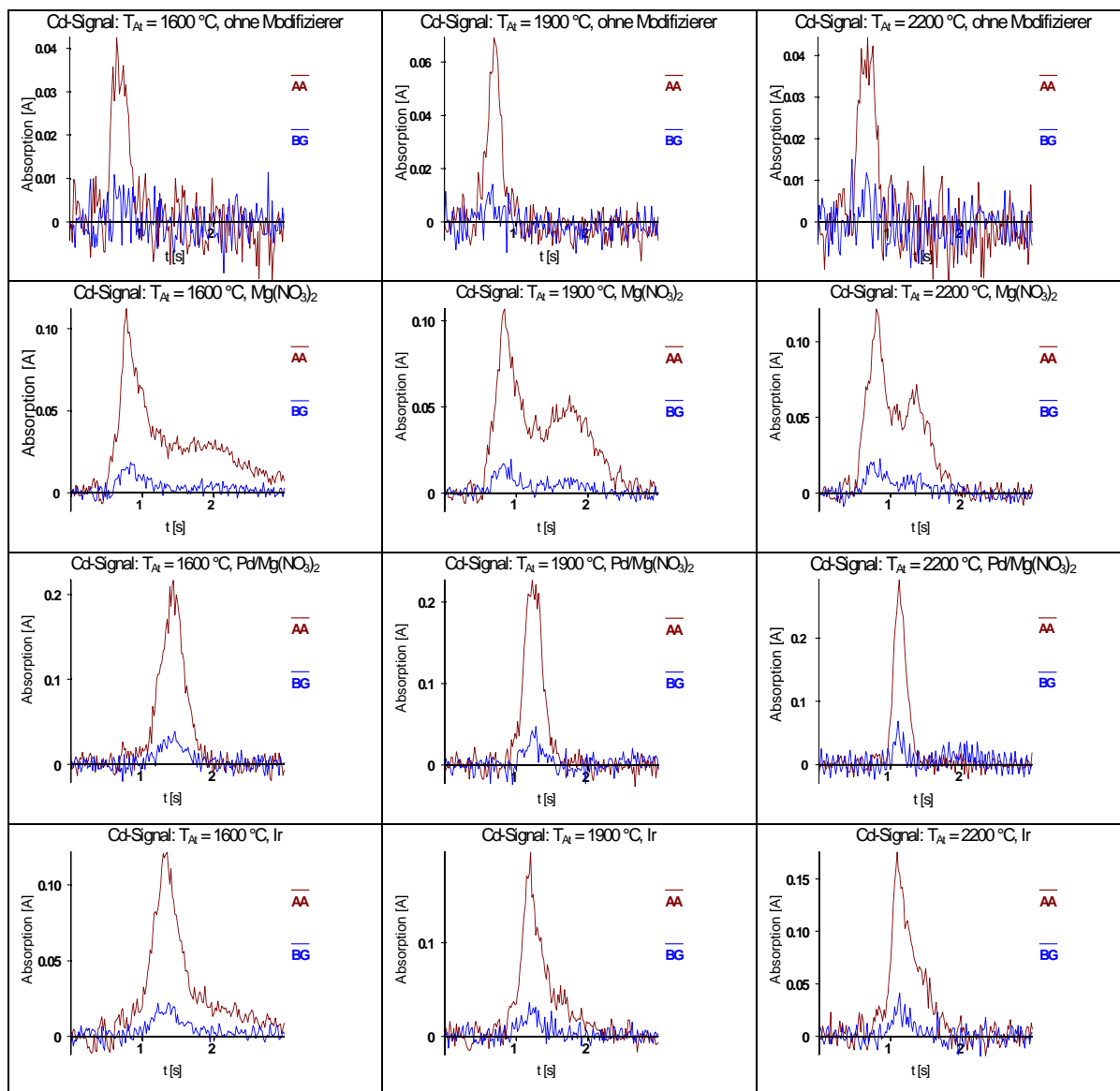


Abb. 5.7.48: Cd-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern

Tab. 5.7.24: Charakteristische Masse m_{char} von Cd bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 1,3 pg in Gegenwart von $NH_4H_2PO_4/Mg(NO_3)_2$, $T_{Pyr} = 700\text{ °C}$, $T_{At} = 1400\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

T_{Pyr} [°C]	m_{char} , o. M. [pg]	m_{char} , $Mg(NO_3)_2$ [pg]	m_{char} , $Pd/Mg(NO_3)_2$ [pg]	m_{char} , Ir [pg]
1300	16	3,1	-	-
1400	17	2,7	-	-
1500	14	2,5	-	-
1600	15	2,2	2,1	2,4
1700	8,9	2,2	2,2	2,1
1800	9,3	2,2	2,4	2,2
1900	12	2,2	2,4	2,3
2000	17	2,3	2,7	2,4
2100	14	2,4	2,8	2,5
2200	14	2,5	2,9	2,7

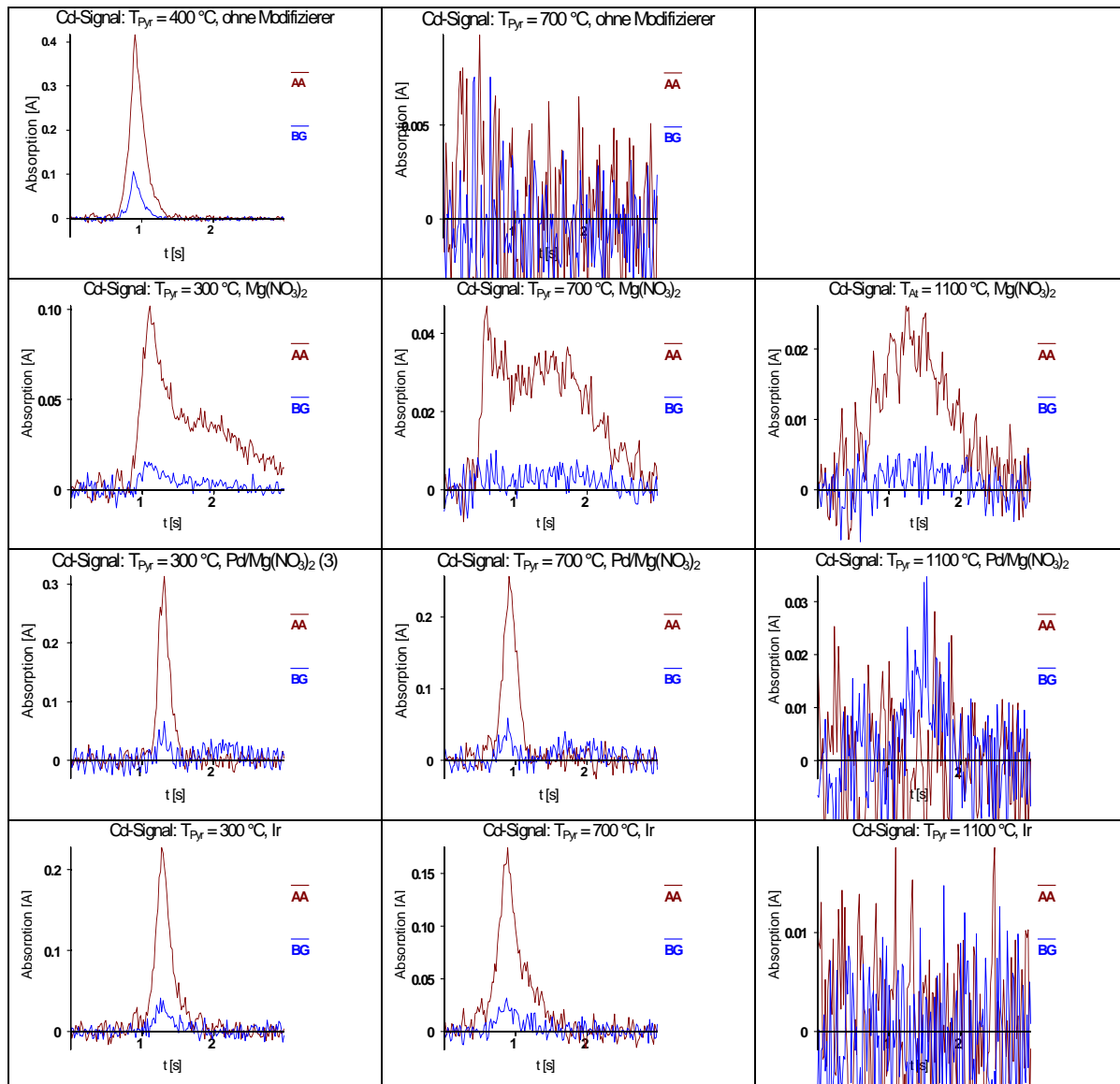


Abb. 5.7.49: Cd-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} bzw. Modifizierern

Tab. 5.7.25: Charakteristische Masse m_{char} von Cd bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} bzw. Modifizierern (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 1,3 pg in Gegenwart von , $T_{\text{Pyr}} = 700 \text{ °C}$; $T_{\text{At}} = 1400 \text{ °C}$; Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

$T_{\text{Pyr}} [\text{°C}]$	$m_{\text{char, o. M.}} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2} [\text{pg}]$	$m_{\text{char, Ir}} [\text{pg}]$
200	1,8	2,9	2,3	2,7
300	1,8	3,0	2,2	2,7
400	1,9	2,9	2,2	2,7
500	23,2	2,9	2,2	2,7
600	1320,0	2,8	2,6	2,6
700	-377,1	2,8	3,2	2,6
800		3,6	4,5	4,9
900		10,5	5,6	30,3
1000		-195,6	5,6	-51,8
1100		220,0	7,4	251,4

5.7.1.4 Erstes Ergebnis

Die simultane Bestimmung von Cd, Tl, Bi und Pb ist grundsätzlich möglich. Es bieten sich die Modifizierer Ir und Pd/Mg(NO₃)₂, wobei Ir zu vielfach „sauberen“ Signalverläufen führt an. Sie ermöglichen die Einstellung einer maximalen Pyrolysetemperatur von 700 °C, welche durch die leichtflüchtigen Elemente Cd und Tl bestimmt wird. Aufgrund der stabilisierenden Wirkung auch auf Pb und Bi ist jedoch eine hohe Atomisierungstemperatur oberhalb von 2100 °C erforderlich. Somit stellt sich die Frage nach den Anwendungsmöglichkeiten dieses Temperaturprogramms in der Praxis, wo man es oft mit matrixhaltigen Lösungen zu tun hat. Eine Pyrolysetemperatur von 700 °C wird sich als zu niedrig erweisen, wenn man bestrebt ist, die Matrix vor dem Atomisierungsschritt zu entfernen. Dies ist jedoch erforderlich, will man deren negativen Einfluss aufgrund ihrer sprunghaften Expansion bei hohen Atomisierungstemperaturen verhindern.

5.7.2 Simultane Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ unter Zusatz von NaCl

Es soll der Einfluss von NaCl, einem Bestandteil zahlreicher Matrices, untersucht werden. Dieses bedingt eine problembehaftete Analyse, beruhend auf den chemischen Reaktionen zahlreicher Elemente (in Form ihrer Chloride) und der Ausbildung eines hohen Untergrundes. NaCl liegt in der Gasphase zu einem überwiegenden Teil molekular vor und weist ein breitbandiges Molekülspektrum auf, welches bei 1020 °C am stärksten ausgeprägt ist. Die obere Absorptionsgrenze liegt bei 287 nm [207]. Das NaCl-Spektrum umfasst einen Absorptionsbereich aller in diesem Satz betrachteten Elemente, was in Verbindung mit den niedrigen Pyrolysetemperaturen, deren Einstellung bei flüchtigen Elementen wie des Cd erforderlich ist, zu erschweren scheint. Weiterhin ist bekannt, dass die Anwesenheit von Pd (selbst in Anwesenheit von Protonen) die Verdampfung von NaCl hemmt [224]. Somit stellt sich die Frage, inwieweit das den Pyrolyseschritt überdauernde NaCl während des Atomisierungsschrittes in Erscheinung tritt.

Die Analysenbedingungen sind in den folgenden Tab. 5.7.26-28 angegeben. Bei der eingesetzten konstanten NaCl-Masse nach der für Urinreferenzmaterial angegebenen Chloridkonzentration [204]. Hierbei werden 7,14 g NaCl (tatsächlich eingewogene Masse: 7,28 g) in 1000 ml Reinstwasser aufgelöst. Diese entsprechen 4,33 g Cl⁻.

Tab 5.7.26: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Analytkonzentrationen der Vierelementlösung sowie Charakterisierung der Strahlungsquellen

Element	c [$\mu\text{g/l}$]	Strahlungsquelle		
		Typ	λ [nm]	I [mA]
Pb	50	HKL	283,3	10
Bi	30	EDL	223,1	380
Tl	12,5	HKL	276,8	8
Cd	5	EDL	228,8	250

Tab. 5.7.27: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Temperaturprogramm bei der Variation der Atomisierungstemperatur unter dem Einfluss von NaCl in Gegenwart von Pd/Mg(NO)₂ (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	700	10	20	250
Atomisierung	var.	0	3	0
Reinigung	2450	1	3	250

Tab. 5.7.28: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Temperaturprogramm bei der Variation der Pyrolysetemperatur unter dem Einfluss von NaCl in Gegenwart von Pd/Mg(NO)₂ (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	var.	10	20	250
Atomisierung	2000	0	3	0
Reinigung	2450	1	3	250

5.7.2.1 Darstellung der Messsignale

Die Abbildungen 5.7.50-57 zeigen den Einfluss von NaCl bei Einsatz von Pd/Mg(NO₃)₂ (entsprechend einer Pd-Masse von 0,005 mg und einer Mg(NO₃)₂-Masse von 0,003 mg) auf die Signalverläufe, zum einen bei Variation der Atomisierungstemperatur T_{At} (bei T_{Pyr} = 700 °C), zum anderen bei der Veränderung der Pyrolysetemperatur bei (T_{At} = 1700 °C). In Verbindung dazu enthalten die Tabellen 5.7.26-33 die Auswirkungen auf die charakteristische Masse. Bei den Elementen Pb und Cd zeigt sich im Vergleich mit der Reihe “ohne NaCl” eine leichte Verschlechterung der Werte, während diese bei Bi und Tl drastisch ausfallen, auch wenn innerhalb der Reihe mit steigender Pyrolysetemperatur eine Verbesserung eintritt.

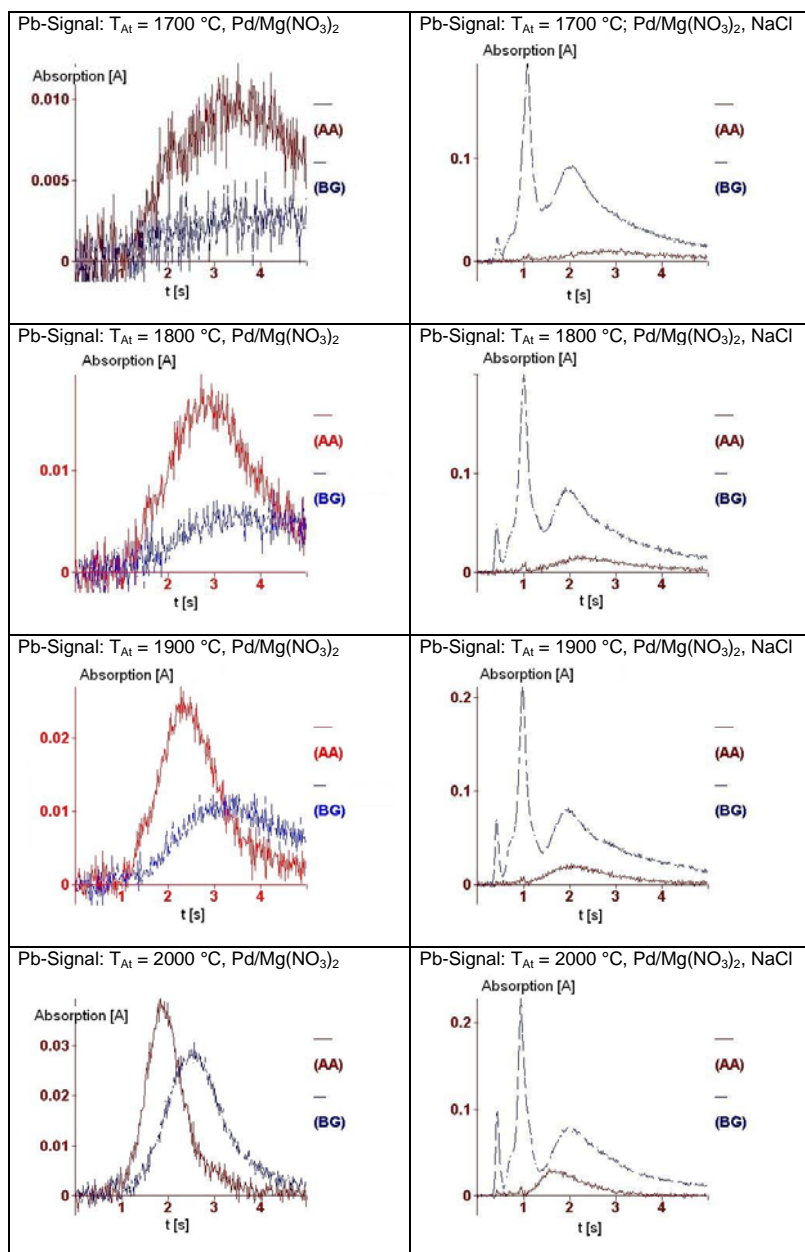


Abb. 5.7.50: Pb-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} unter dem Einfluss von NaCl

Tab. 5.7.29: Charakteristische Masse m_{char} von Pb bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} in Gegenwart von $Pd/Mg(NO_3)_2$ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 50 pg in Gegenwart von $Pd/Mg(NO_3)_2$, $T_{Pyr} = 1000$ °C, $T_{At} = 1500$ °C, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

T_{At} [°C]	$m_{char, Pd/Mg(NO_3)_2}$ [pg]	$m_{char, Pd/Mg(NO_3)_2, NaCl}$ [pg]
1700	79	89
1800	57	70
1900	53	63
2000	55	60

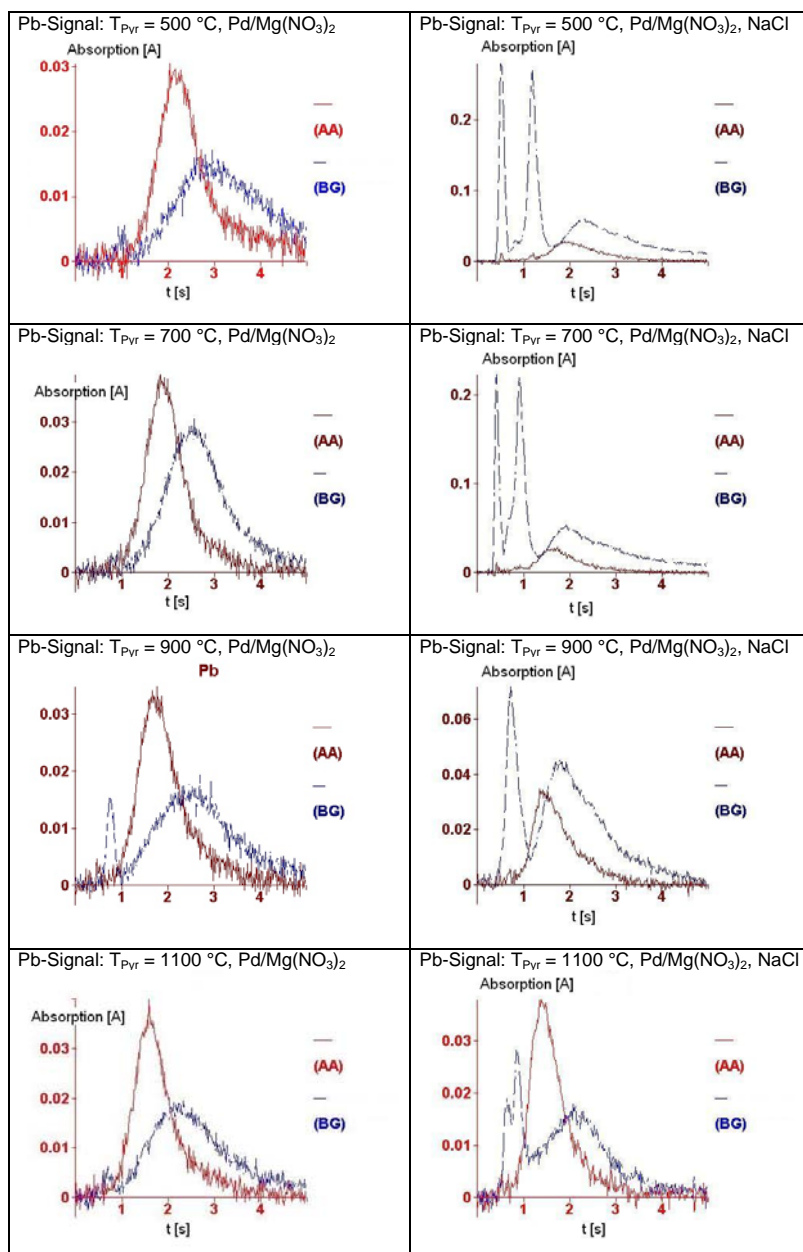


Abb. 5.7.51: Pb-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} unter dem Einfluss von NaCl

Tab. 5.7.30: Charakteristische Masse m_{char} von Pb bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 50 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, $T_{\text{Pyr}} = 1000\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1500\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

$T_{\text{At}}\text{ [°C]}$	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ , NaCl [pg]
500	57	60
700	55	60
900	55	68
1100	56	63

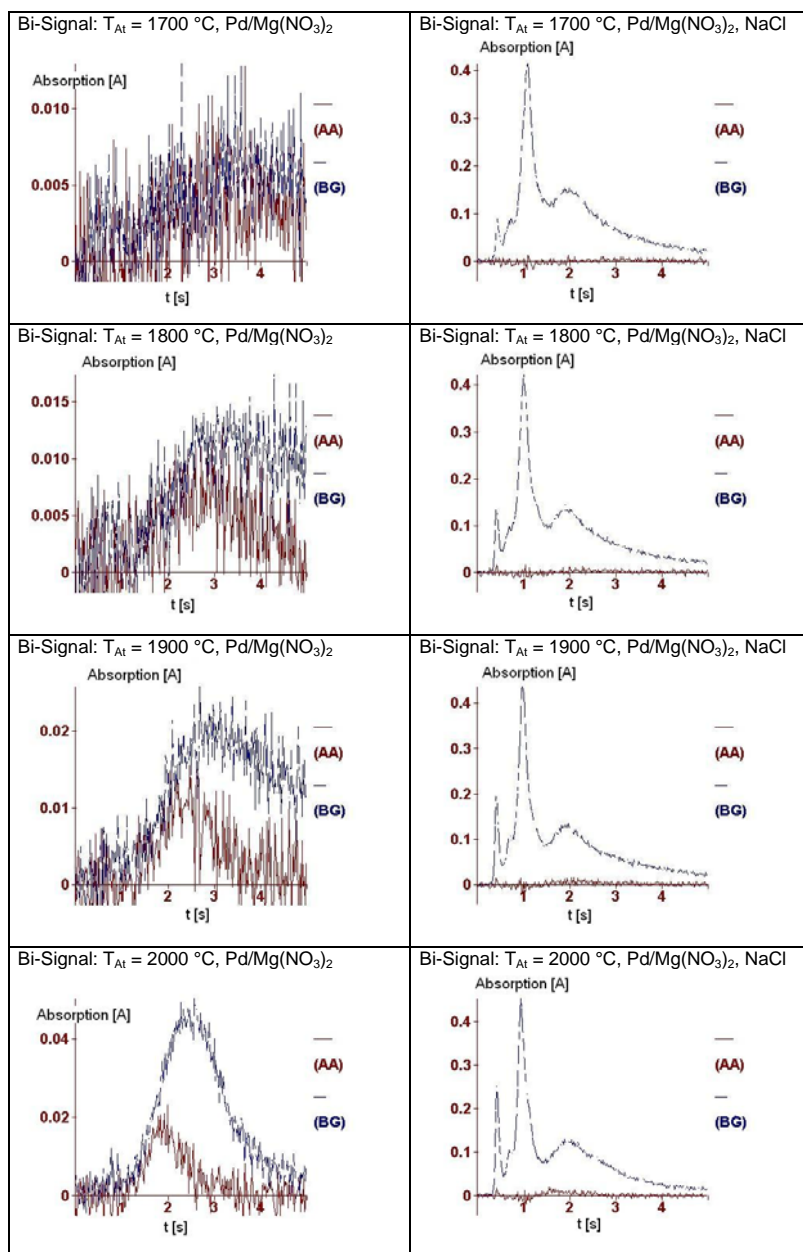


Abb. 5.7.52: Bi-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} unter dem Einfluss von NaCl

Tab 5.7.31: Charakteristische Masse m_{char} von Bi bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} in Gegenwart von $Pd/Mg(NO_3)_2$ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 60 pg in Gegenwart von $Pd/Mg(NO_3)_2$, $T_{Pyr} = 1100\text{ °C}$, $T_{At} = 1700\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,2 nm)

$T_{At}\text{ [°C]}$	$m_{char}, Pd/Mg(NO_3)_2\text{ [pg]}$	$m_{char}, Pd/Mg(NO_3)_2, NaCl\text{ [pg]}$
1700	106	388
1800	78	189
1900	73	159
2000	71	157

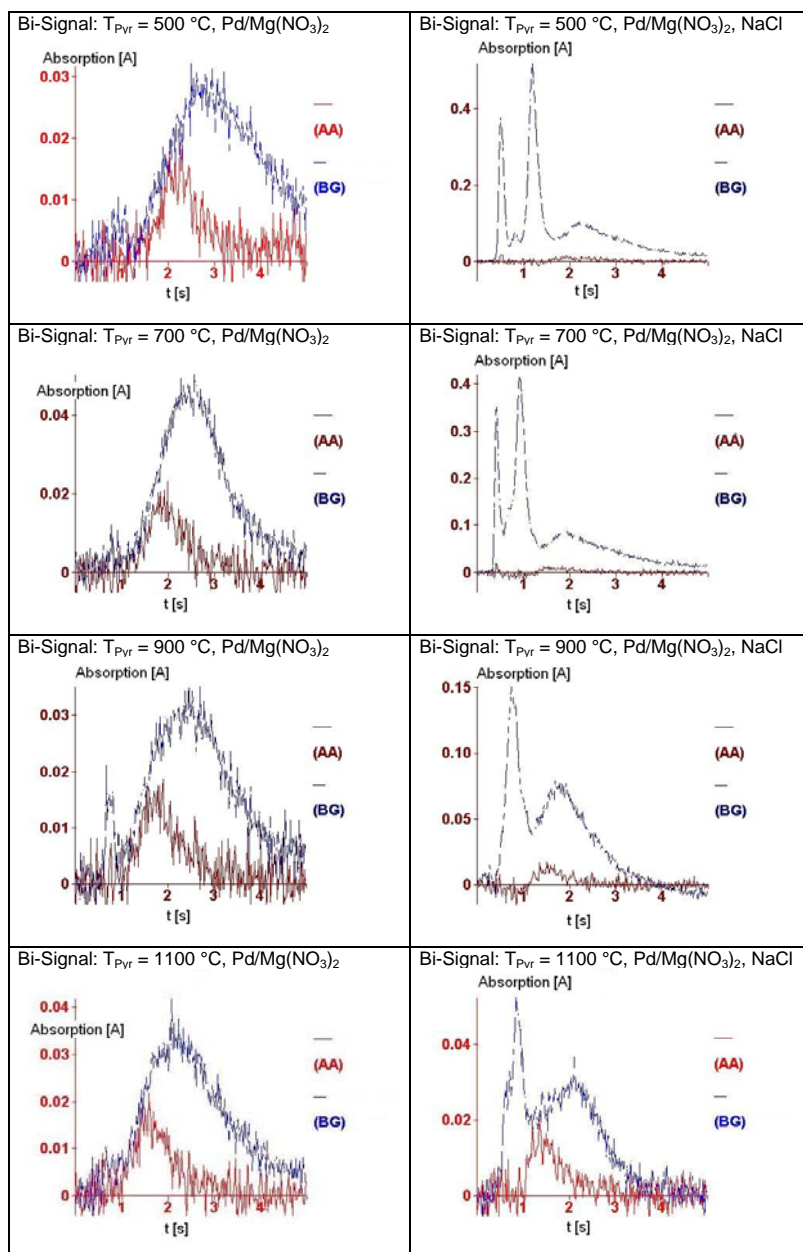


Abb. 5.7.53: Bi-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} unter dem Einfluss von NaCl

Tab. 5.7.32: Charakteristische Masse m_{char} von Bi bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 60 pg in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$, $T_{\text{Pyr}} = 1100\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1700\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,2 nm)

$T_{\text{At}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2, \text{NaCl}}\text{ [pg]}$
500	68	121
700	71	157
900	72	314
1100	76	94

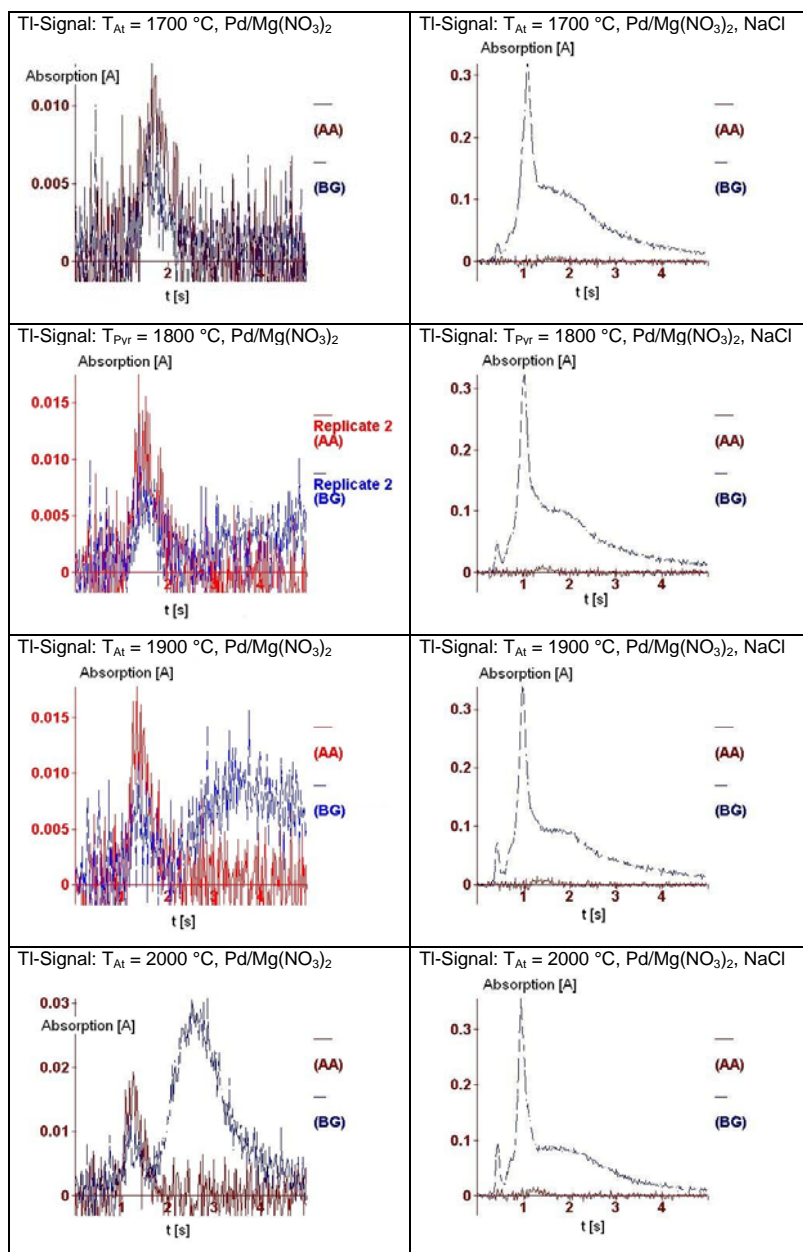


Abb. 5.7.54: TI-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} unter dem Einfluss von NaCl

Tab. 5.7.33: Charakteristische Masse m_{char} von Tl bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 53 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, $T_{Pyr} = 700\text{ °C}$, $T_{At} = 1600\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

$T_{At}\text{ [°C]}$	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ , NaCl [pg]
1700	90	393
1800	86	324
1900	74	177
2000	77	128

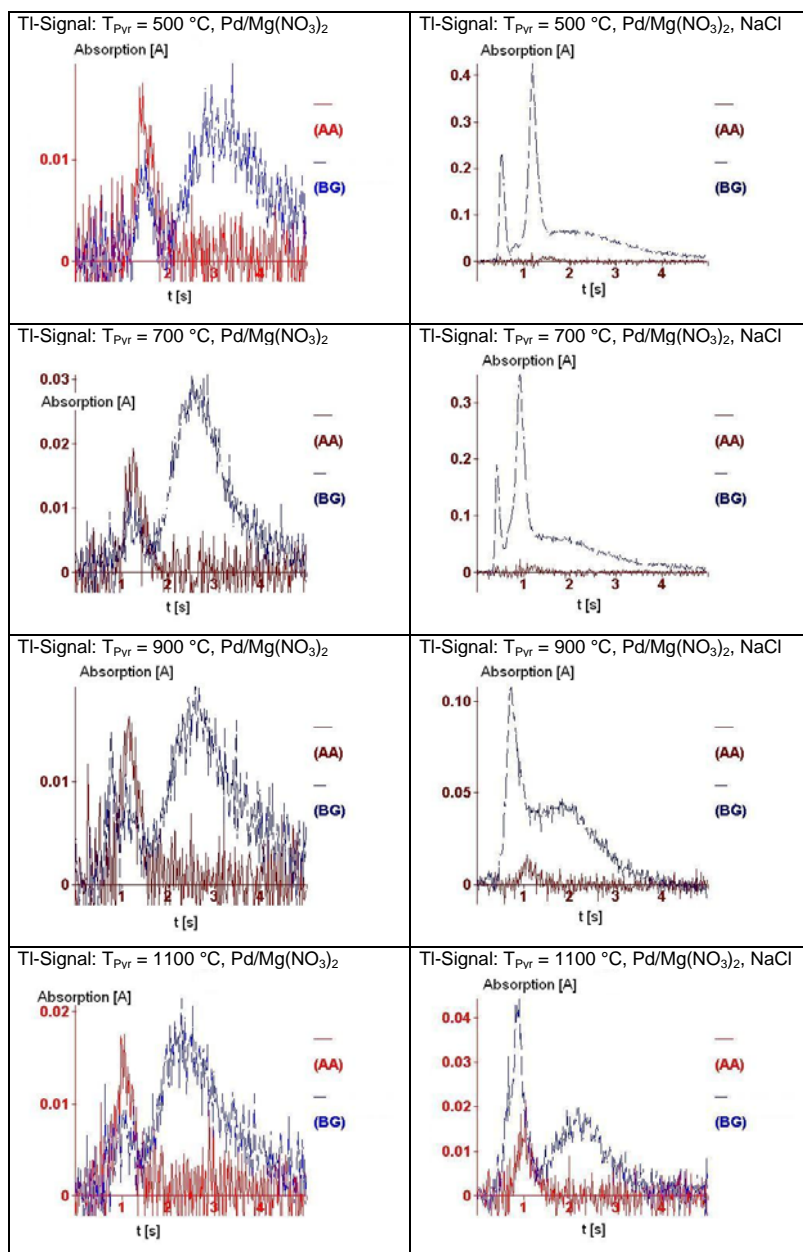


Abb. 5.7.55: TI-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} unter dem Einfluss von NaCl

Tab. 5.7.34: Charakteristische Masse m_{char} von TI bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{Pyr} in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 53 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, $T_{\text{Pyr}} = 700\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1600\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

$T_{\text{At}}\text{ [°C]}$	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ , NaCl [pg]
500	64	239
700	77	157
900	59	203
1100	63	134

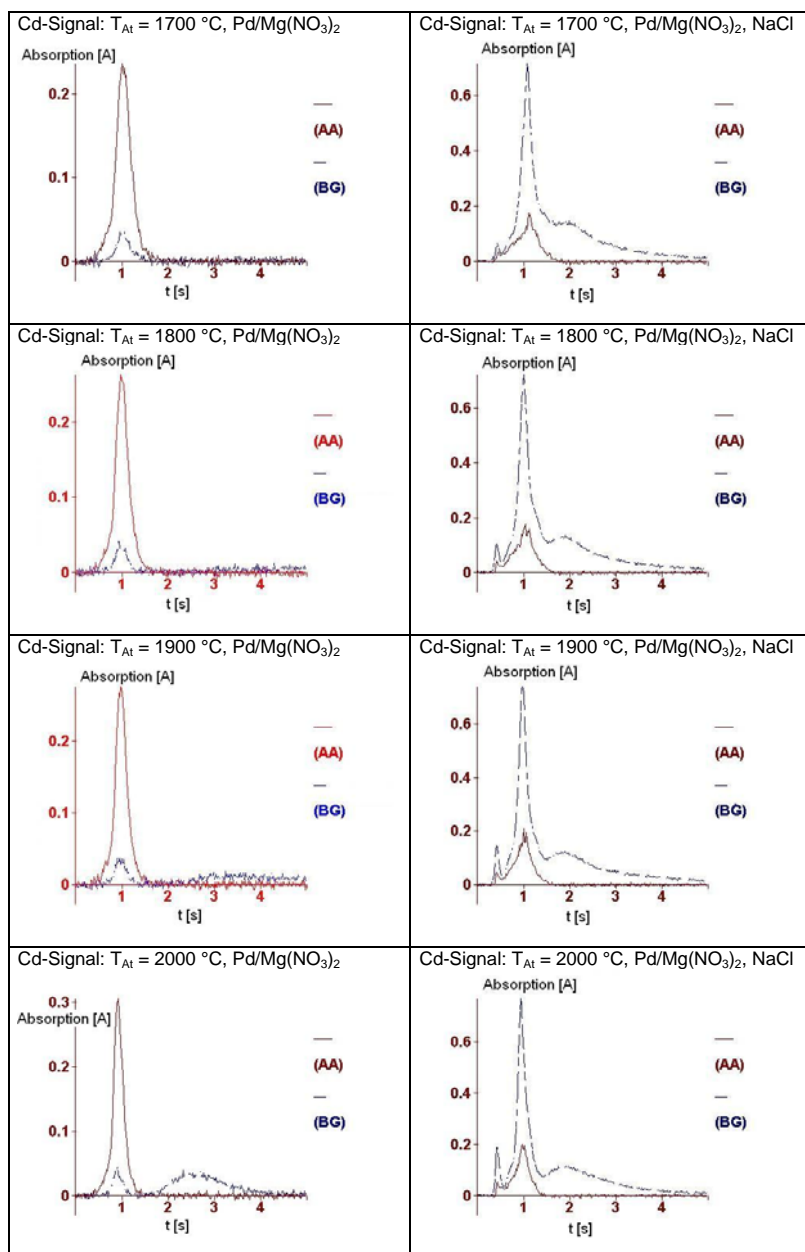


Abb. 5.7.56: Cd-Signale bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} unter dem Einfluss von NaCl

Tab. 5.7.35: Charakteristische Masse m_{char} von Cd bei verschiedenen Atomisierungstemperaturen T_{At} in Gegenwart von $Pd/Mg(NO_3)_2$ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 1,3 pg in Gegenwart von , $T_{Pyr} = 700$ °C; $T_{At} = 1400$ °C; Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

T_{At} [°C]	m_{char} , $Pd/Mg(NO_3)_2$ [pg]	m_{char} , $Pd/Mg(NO_3)_2$, NaCl [pg]
1700	2,2	2,8
1800	2,3	2,9
1900	2,4	2,8
2000	2,5	3,2

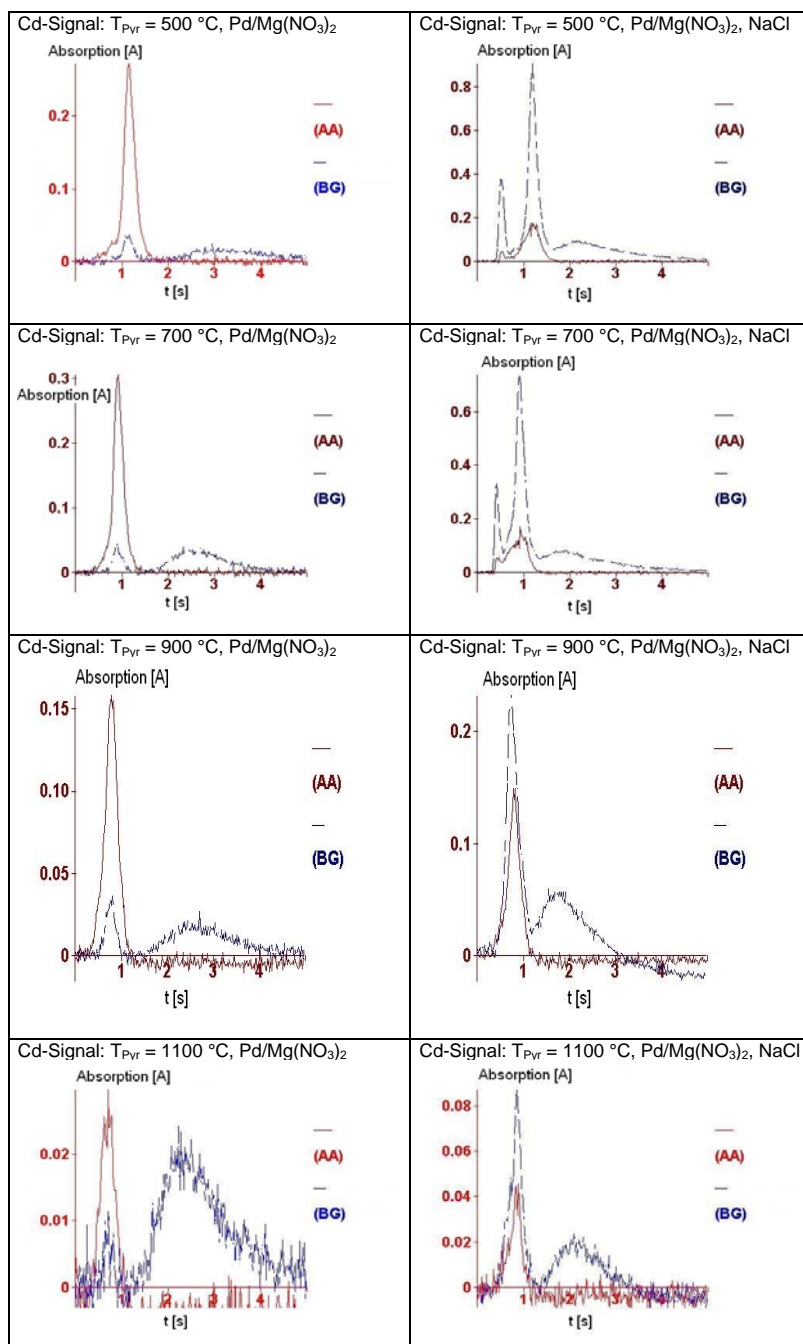


Abb. 5.7.57: Cd-Signale bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{PyT} unter dem Einfluss von NaCl

Tab. 5.7.36: Charakteristische Masse m_{char} von Cd bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen T_{PyT} in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ unter dem Einfluss von NaCl (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 1,3 pg in Gegenwart von , $T_{\text{PyT}} = 700\text{ °C}$; $T_{\text{At}} = 1400\text{ °C}$; Spaltbreite = 0,7 nm, EDL)

$T_{\text{At}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2, \text{NaCl}}\text{ [pg]}$
500	2,5	2,9
700	2,5	3,2
900	8,0	7,2
1100	-	-

5.7.2.4 *Zweites Ergebnis*

Der Einfluss des NaCl auf die Ergebnisse ist unverkennbar. Während es bei den Elementen Bi und Tl zu einer Verschlechterung der unter den jeweiligen Analysebedingungen erhaltenen Werte für die charakteristischen Massen führt, ist dies bei Pb nicht der Fall. Es tritt aber eine Veränderung des Signalverlaufes auf. Die Signalausbildung wird früher abgeschlossen. Offensichtlich hemmt NaCl teilweise die Pb-Stabilisierung durch das Pd (Abb. 5.7.50). Es bedürfen Pyrolysetemperaturen, die höher als 900 °C sind, damit es bei den Elementen Bi und Tl zu einer „sauberen“ Signalausbildung kommt. Allerdings geht damit eine Verringerung der Cd-Empfindlichkeit einher. Die schlechten Werte für die charakteristischen Massen der Elemente Bi und Tl sind wohl auf deren Chloridbildung, wodurch sie der Analyse entzogen werden, zurückzuführen. Der Verlust durch die Chloridbildung läuft offenbar in der Gasphase während des Atomisierungsschrittes ab. Hinweise darauf liefern die bei einer hohen Pyrolysetemperatur von 1100 °C erhaltenen verbesserten Werte für die charakteristische Masse, da der bei diesen Temperaturen den Pyrolyseschritt überdauernden Anteil des NaCl, im Vergleich mit Messungen bei niedrigen Pyrolysetemperaturen, kleiner ist.

5.7.3 Simultane Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Urinreferenzmaterial

5.7.3.1 Bestimmung der optimale Analysebedingungen mittels des Simplexverfahrens und deren Anwendung.

Im Folgenden wird Urin (Referenzmaterial) hinsichtlich der Elemente Bismut, Blei, Thallium und Cadmium mit der Multielement-Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Anwendung des Simplexoptimierungsverfahrens analysiert. Die Zielgröße ist die Summe der ungewichteten Signalfächen der einzelnen Elemente.

Tab 5.7.37: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Analytkonzentrationen der Vierelementlösung sowie Charakterisierung der Strahlungsquellen. Simultane Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Urinreferenzmaterial in Gegenwart von $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$

Element	c [$\mu\text{g/l}$]	Strahlungsquelle		
		Typ	λ [nm]	I [mA]
Pb	25	HKL	283,3	12
Bi	25	EDL	223,1	380
Tl	25	HKL	276,8	10
Cd	5	EDL	228,8	250

Tab. 5.7.38: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Urin. Randbedingungen bei der Simplexoptimierung der Simultanbestimmung.

Parameter	Grenzen	Schrittweite
T_{Trock} [$^{\circ}\text{C}$]	90-140	10
T_{Pyr} [$^{\circ}\text{C}$]	400-900	50
$t_{\text{Halt,Pyr}}$ [s]	10-30	2
T_{At} [$^{\circ}\text{C}$]	1400-1800	50

Tab. 5.7.39: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Urin. Ergebnis der Simplexoptimierung (Simultanbestimmung)

Nr.	Parametersatz T_{Tro} [$^{\circ}\text{C}$], T_{Pyr} [$^{\circ}\text{C}$], $t_{\text{Halt,Pyr}}$ [s], T_{At} [$^{\circ}\text{C}$]	Bi-Fläche [As]	Pb-Fläche [As]	Tl-Fläche [As]	Cd-Fläche [As]	Summe [As]	Operation
1	130, 400, 20, 1500	0,0006	0,0126	0,0033	0,0594	0,0759	S
2	120, 400, 20, 1500	0,0020	0,0129	0,0036	0,0620	0,0805	S
3	130, 550, 20, 1500	0,0043	0,0210	0,0038	0,0616	0,0907	S
4	130, 400, 26, 1500	0,0020	0,0108	0,0032	0,0619	0,0779	S
5	130, 400, 20, 1600	0,0051	0,0272	0,0039	0,0603	0,0965	S
6	130, 550, 20, 1600	0,0049	0,0281	0,0029	0,0596	0,0955	R
7	130, 550, 14, 1700	0,0021	0,0288	0,0022	0,0556	0,0887	R
8	140, 550, 20, 1700	0,0009	0,0284	0,0019	0,0554	0,0886	R
9	120, 400, 20, 1500	0,0007	0,0130	0,0026	0,0620	0,0783	R
10	140, 450, 20, 1550	0,0072	0,0275	0,0042	0,0624	0,1013	K
11	140, 400, 22, 1550	0,0039	0,0233	0,0028	0,0614	0,0914	R
12	140, 400, 20, 1600	0,0062	0,0287	0,0041	0,0616	0,1016	R
13	140, 450, 18, 1600	0,0052	0,0280	0,0030	0,0617	0,0979	R
14	130, 40, 20, 1600	0,0042	0,0289	0,0032	0,0608	0,0971	R
15	130, 450, 20, 1550	0,0065	0,0269	0,0041	0,0632	0,1007	K

Zeichenerklärung bezüglich der Operationen:

S: Eckpunkt des Startsimplexes; E: Expansion; K: Kontraktion; R: Reflexion; Z: Zentrierung

Beendigungsgrund: Abbruch aufgrund Unterschreitung der Abweichung (in Klammern: vorgegebener Wert): 4,1 % (5 %)

optimaler Parametersatz: 140 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$, 20 s, 1550 $^{\circ}\text{C}$ (Parametersatz Nr. 15)

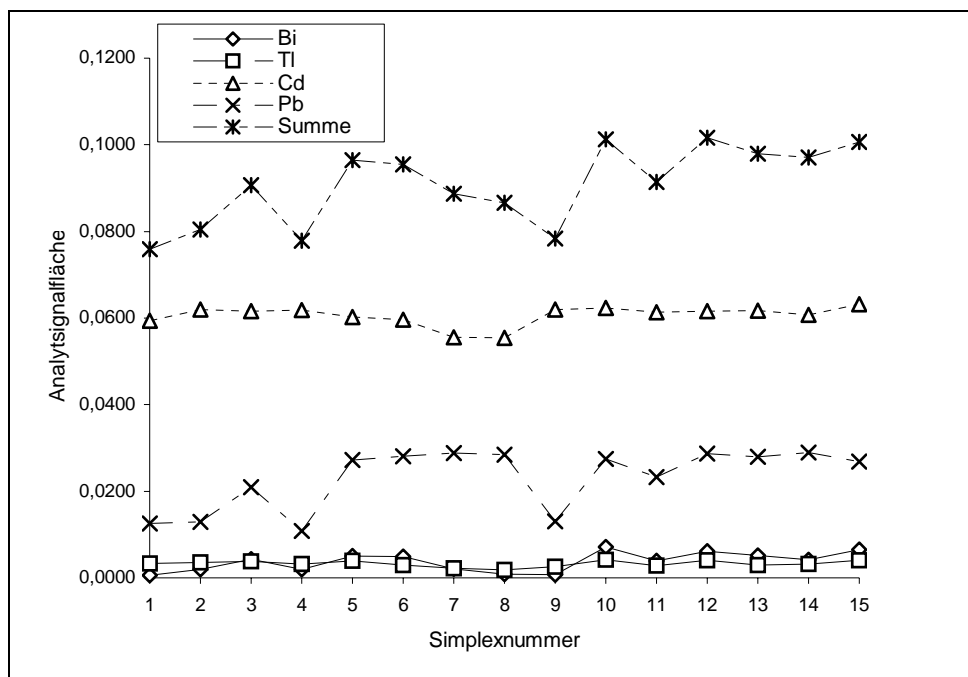


Abb. 5.7.58: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Urin. Ergebnis der Simplexoptimierung (Simultanbestimmung). Graphische Darstellung der Simplexentwicklung

Tab. 5.7.40: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Temperaturprogramm bei der Analyse des Urinreferenzmaterials nach den über das Simplexverfahren ermittelten optimalen Analysebedingungen (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min.]
Trocknung	140	30	20	250
Pyrolyse	450	20	20	250
Atomisierung	1550	0	4	0
Reinigung	2450	1	3	250

Tab. 5.7.39: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂. „Bekannte“ Analytgehalte an den jeweiligen Messpunkten

Element	Pb	Bi	Tl	Cd
Konz., Messpunkt 1 [µg/l]	0	0	0	0
Konz., Messpunkt 2 [µg/l]	5	5	5	1
Konz., Messpunkt 3 [µg/l]	10	10	10	2
Konz., Messpunkt 4 [µg/l]	15	15	15	3

Tab. 5.7.40: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂. Einzelergebnisse

1. Messung	Pb	Bi	Tl	Cd
Blindwert [A] (SD [A])	0,0012 (0,0008)	0,0007 (0,0006)	0,0008 (0,0010)	0,0025 (0,0015)
Steigung [A l/μg]	0,0013	0,0012	0,0012	0,0449
Analytsignal [A]	0,0289	0,0062	0,0045	0,0629
Analytsignal, korrr. [A]	0,0277	0,0055	0,0037	0,0604
Korrelationskoeffizient	0,9978	0,9992	0,9969	0,9975
Nachweisgrenze [μg/l]	1,8	1,5	2,5	0,1
Analytgehalt [μg/l]	85	18,3	12,3	5,4
2. Messung	Pb	Bi	Tl	Cd
Blindwert [A] (SD [A])	0,0012 (0,0008)	0,0007 (0,0006)	0,0008 (0,0010)	0,0025 (0,0015)
Steigung [A l/μg]	0,0013	0,0012	0,0013	0,0462
Analytsignal [A]	0,0287	0,0063	0,0042	0,0632
Analytsignal, korrr. [A]	0,0275	0,0056	0,0034	0,0607
Korrelationskoeffizient	0,9977	0,9948	0,9973	0,9976
Nachweisgrenze [μg/l]	1,8	1,5	2,5	0,1
Analytgehalt [μg/l]	85	18,6	10,5	5,3
3. Messung	Pb	Bi	Tl	Cd
Blindwert [A] (SD [A])	0,0012 (0,0008)	0,0007 (0,0006)	0,0008 (0,0010)	0,0025 (0,0015)
Steigung [A l/μg]	0,0013	0,0013	0,0013	0,0447
Analytsignal [A]	0,0295	0,0059	0,0043	0,0668
Analytsignal, korrr. [A]	0,0283	0,0052	0,0035	0,0643
Korrelationskoeffizient	0,9996	0,9992	0,9895	0,9951
Nachweisgrenze [μg/l]	1,8	1,4	2,5	0,1
Analytgehalt [μg/l]	87	16,0	10,8	5,8

Tab. 5.6.8: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial. Gesamtergebnis

Analyt	Gehalt, Programm simplexoptimiert	Referenzwert [μg/l]
Pb	86 (±1,2)	85
Bi	17,6 (±1,4)	25
Tl	11,2 (±1,0)	10
Cd	5,5 (±0,3)	5,0

5.7.3.2 Einfluss von H₂ auf die Pb-, Bi-, Tl- und Cd-Bestimmung in Urinreferenzmaterial

In den durchgeführten Messungen ist bei (gezwungenermaßen) niedrigen Temperaturen der Einfluss der Matrix (im Besonderen NaCl) unverkennbar. Ein weiterer Ansatz, die negativen Auswirkungen zu unterdrücken, besteht im Einsatz eines Ar/H₂-Gasgemisches. Dies geschah z. B. in einer Arbeit von Feuerstein et al., die die Untersuchung von ultrareinen Säuren und Fotochemikalien zum Gegenstand hatte [2]. Jener Studie ist auch die Anwendung eines Ar/H₂-Gemisches mit einem H₂-Anteil von 10 % entlehnt.

500 µl des Urin (Lot) werden mit 500 µl destillierter wässriger HNO₃-Lösung (65%) sorgfältig vermischt. Die entstandene Mischung wird im folgenden als „Urinlösung“ bezeichnet. Als chemischer Modifizierer dienen zum einen eine Pd/Mg(NO₃)₂-Lösung und eine Ar/H₂-Gasmischung. Das Temperaturprogramm wird im Allgemeinen durch folgende Schritte gekennzeichnet.

Tab. 5.7.41: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Temperaturprogramm. Simultanbestimmung. Untersuchung des Einflusses von Ar/H₂

Schritt	T [°C]	t _{Aufheiz} [s]	t _{Halte} [s]	v [ml/min.]	Gas
Trocknung 1	110	1	30	250	Ar/H ₂
Trocknung 2	130	15	30	250	Ar/H ₂
Pyrolyse	var.	var	var	250	Ar/H ₂
Abkühlung	200	1	10	250	Ar
Atomisierung	var.	0	5	0	-
Reinigung	2450	1	3	250	Ar

Der Durchfluss von Ar während des Abkühlungsschrittes treibt vorhandenen Wasserstoff aus und verhindert so dessen schädigende Auswirkung auf den Graphitofen während des Atomisierungsschrittes. Zunächst werden Messungen bei zwei verschiedenen Atomisierungstemperaturen, 1600 °C bzw. 1700 °C durchgeführt. Diese Temperaturen entsprechen jenen, die laut Gerätehersteller bei der Tl- bzw. Bi-Bestimmung (1600 °C bzw. 1700 °C) eingestellt werden. Die Wahl der Pyrolysetemperatur von 500 °C erfolgt im Hinblick auf den für Cd empfohlenen Wert. Diese erweist sich als zu niedrig, wie aus den ausgeprägten Untergrundsignalen ersichtlich ist. Da die Erhöhung der Atomisierungstemperatur von 1600 °C auf 1700 °C, wenn auch bei gleichbleibend unbefriedigenden Ergebnissen bei Bi und Tl, nicht zu einer Verschlechterung der Cd- und Pb-Signale führt (Abb. 5.7.58), wird bei den folgenden Messungen die letztgenannte Einstellung beibehalten.

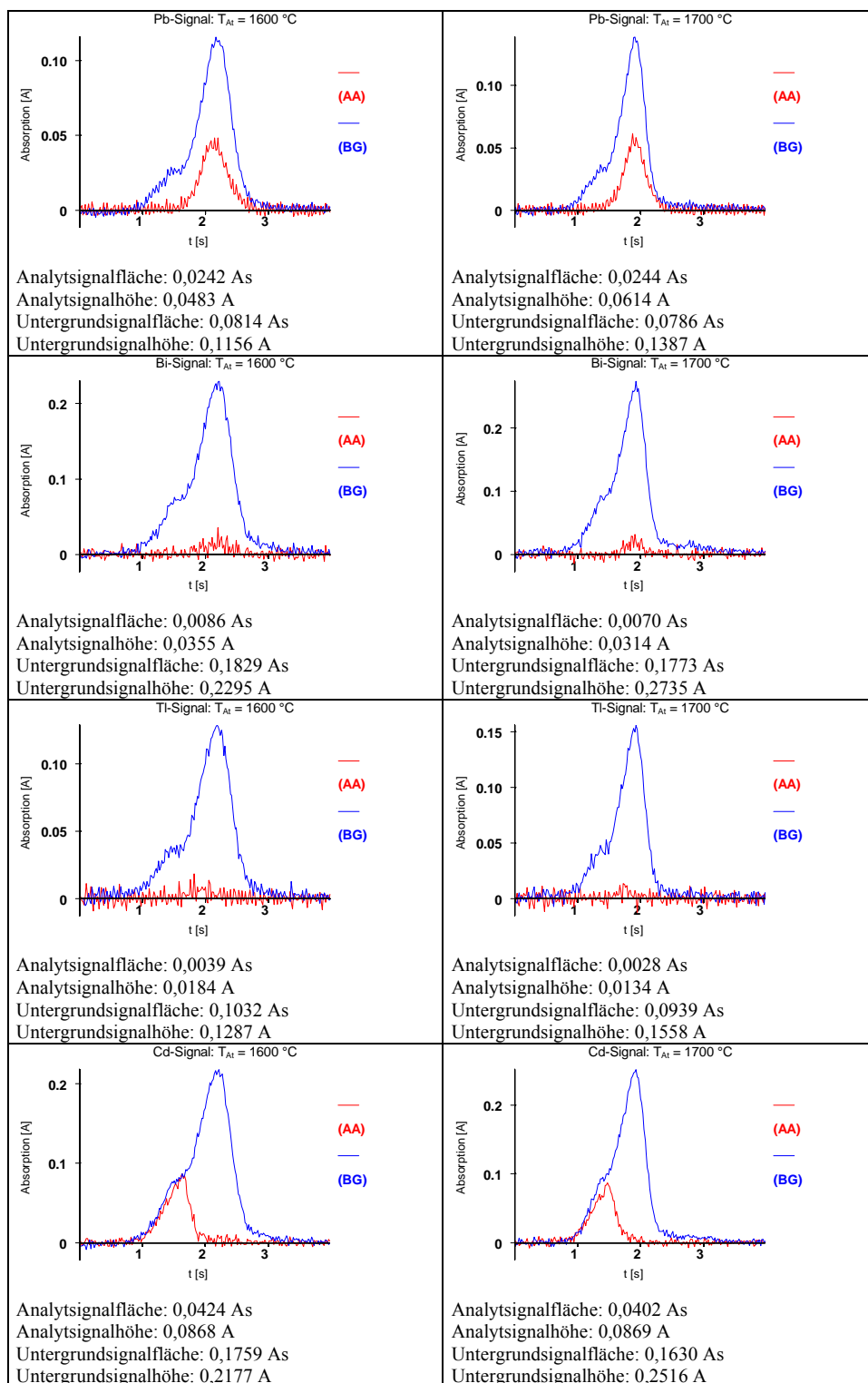


Abb. 5.7.59: Abhängigkeit der Signale von der Atomisierungstemperatur, $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$, Modifizierer, Ar/H_2 -Gemisch, $T_{\text{Pyr}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{Auf,Pyr}} = 10\text{ s}$, $t_{\text{Halt,Pyr}} = 20\text{ s}$, $10\text{ }\mu\text{l}$ Urinlösung

Um eine Verbesserung zu erreichen, wird der Einfluss des Volumens der Urinlösung auf den Signalverlauf betrachtet. Dieses beträgt 5, 10 bzw. 15 μl . Eine Volumenerhöhung, verbunden mit einem größeren Matrixeintrag, bedingt keine Verschlechterung der Cd- und Pb-Signale, aber keine Verbesserung bei den Bi- und Tl-Signalen.

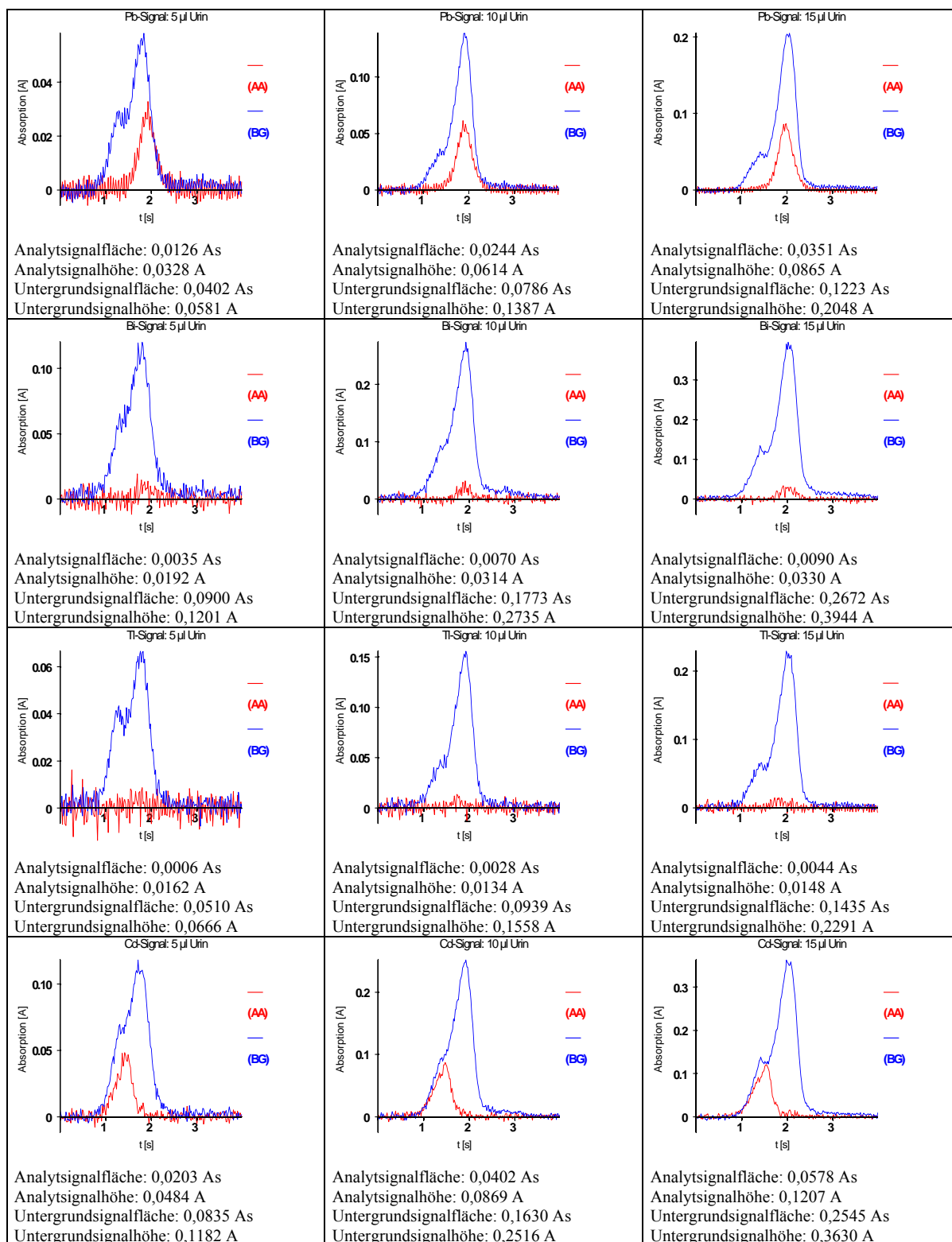


Abb. 5.7.60: Bi-, Tl-, Pb- und Cd-Bestimmung in Urin: Abhängigkeit der Signale vom Urinvolumen, Pd/Mg(NO₃)₂-Modifizierer, Ar/H₂-Gemisch, T_{Pyr} = 500 °C, t_{Auf,Pyr} = 10 s, t_{Halt,Pyr} = 20 s, T_{At} = 1700 °C

Eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 500 °C auf 900 °C, führt zu einer geringfügigen Erniedrigung der Untergrundsignalfläche bei allen vier Elementen (Abb. 5.7.60). Wenn auch bei Cd eine Analytsignaldepression feststellbar ist, so ist bei den Elementen Bi und Tl eine leichte Verbesserung des Signalverlaufes augenscheinlich.

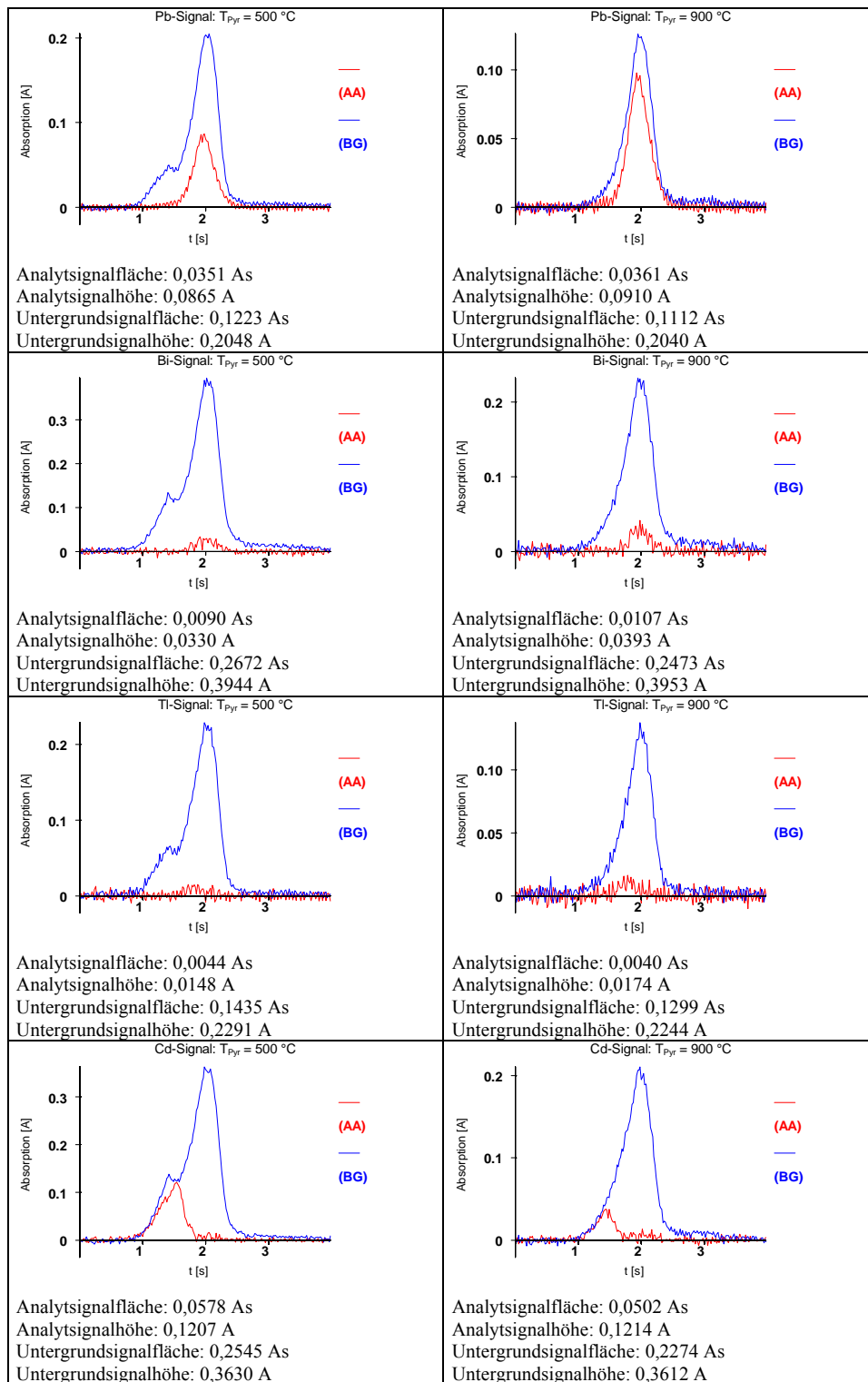


Abb. 5.7.61: Bi-, Tl-, Pb- und Cd-Bestimmung in Urin: Abhängigkeit der Signale von der Pyrolysetemperatur: Pd/Mg(NO₃)₂-Modifizierer, Ar/H₂-Gemisch, $t_{\text{Auf,Pyr}} = 10\text{ s}$, $t_{\text{Halt,Pyr}} = 20\text{ s}$, $T_{\text{At}} = 1700\text{ °C}$, 15 μl Urinlösung

Nun ist es das Wesen der simultanen Mehrelementbestimmung, dass auf Kosten einzelner Elemente Kompromissbedingungen ermittelt werden müssen. Im Allgemeinen führt die Zugabe von H_2 nicht zu einer Verbesserung der Signalverläufe, so dass dessen Verzicht geboten ist (Abb. 5.7.58-60), sofern es sich um Untersuchungsgegenstände wie Urin handelt.

5.7.3.3 Drittes Ergebnis

Die direkte Simultanbestimmung von Cd, Pb und Tl in Urinreferenzmaterial mittels Additionsverfahren führt zu Ergebnissen, die mit den Werten des Herstellers vergleichbar sind. Dies trifft für Bi nicht zu. Die Urinbestandteile, welche aufgrund der gezwungenermaßen niedrigen Pyrolysetemperatur in den Atomisierungsschritt eingetragen werden, führen zu einem Minderbefund des Bi.

5.8 Der Elementsatz Se, Cu, Mn, Co, Ni

Der vorliegende Elementsatz besteht mit Se, Cu, Mn, Co und Ni aus Elementen, die man in die Kategorie der mittel- bis schwerflüchtigen Analyte einordnet. Zudem ist mit Selen ein Element vertreten, welchem man eine vielfältige Chemie zuschreibt, nicht selten zu Lasten einer erwünschten störungsfreien Analytik. Zunächst wird die Simultanbestimmung der Elemente in synthetischen wässrigen Lösungen in Gegenwart der Modifizierer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Pd, $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bzw. Ir ohne weitere Zusätze durch Variation der Pyrolysetemperatur im Bereich zwischen 1100 °C und 1500 °C durchgeführt. Diese Versuchsreihe wird unter dem Einfluss einer konstanten NaCl-Masse, wobei die Cl^- -Konzentration jener im verwendeten Urinreferenzmaterial entspricht [204], wiederholt.

Tab. 5.8.1: Elementsatz Se, Cu, Mn, Co, Ni: Analytkonzentrationen der Fünfelementlösung sowie Charakterisierung der Strahlungsquellen

Element	c [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Strahlungsquelle			
		Typ	λ [nm]	I [mA]	Int. [counts]
Cu	25	2-El-HKL	324,8	15	225
Mn	10		279,5		
Se	50	EDL	196,0	290	673
Ni	25	HKL	232,0	25	400
Co	25	EDL	240,7	30	259

Tab. 5.8.2: Elementsatz Se, Cu, Mn, Co, Ni: Temperaturprogramm bei der Variation der Pyrolysetemperatur (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t_{Auf} [s]	t_{Halt} [s]	v_{Ar} [ml/min]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse	var.	10	20	250
Atomisierung	2400	0	5	0
Reinigung	2450	1	3	250

Das auf die Plattform injizierte Gesamtvolumen beträgt 25 μl , die Pipettiersequenz setzt sich aus 10 μl einer wässrigen Standardlösung (0,2 % HNO_3 -haltig), in Gegenwart der Modifizierer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Pd und $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ aus 5 μl ihrer wässrigen Lösungen (entsprechend 0,015 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 0,005 mg Pd bzw. 0,005 mg Pd / 0,003 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) und 10 μl einer wässrigen HNO_3 -Lösung (0,2 %) bzw. 10 μl einer wässrigen NaCl-Lösung zusammen. Im Falle des Ir erfolgt die Zugabe von weiteren 5 μl wässriger HNO_3 -Lösung (0,2 %), um das Endvolumen von 25 μl zu erreichen.

5.8.1 Simultane Se-, Cu-, Mn-, Co- und Ni-Bestimmung in Gegenwart verschiedener chemischer Modifizierer ohne weitere Zusätze

5.8.1.1 Betrachtung des Elementsatzes

Wollte man diese Elemente in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bestimmen, so könnte man eine Pyrolysetemperatur von 1100 °C einstellen, ohne dass es bei Cu und Se zu einem signifikanten Empfindlichkeitsverlust käme (Abb. 5.8.1, 2). Bei Akzeptanz eines Analytverlustes von 20 % wäre auch eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1300 °C möglich.

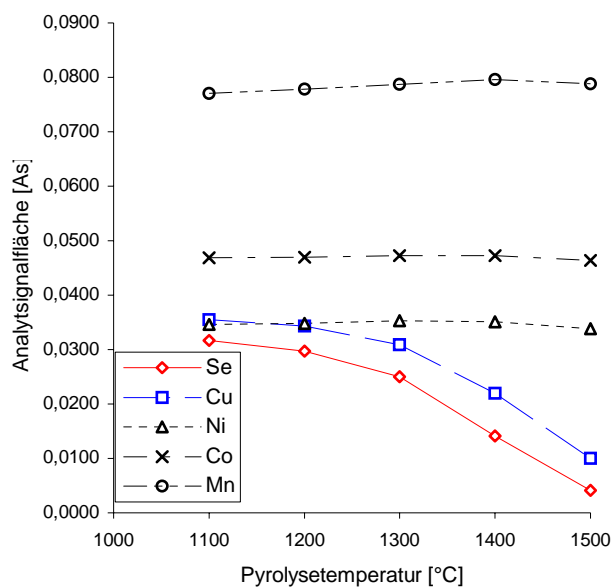


Abb. 5.8.1: Analytsignalfläche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

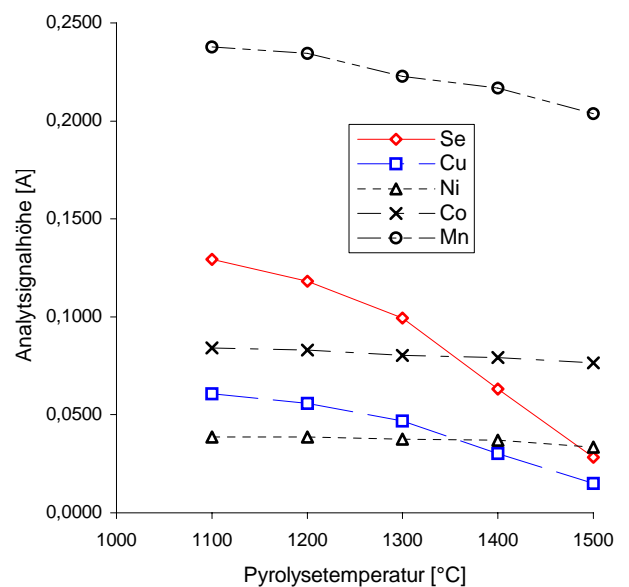


Abb. 5.8.2: Analytsignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Wird Pd bzw. $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ eingesetzt, so tritt ein signifikanter Abfall der Cu- bzw. Se-Kurve (blaue bzw. rote Linie) erst oberhalb von 1400 °C ein (Abb. 5.8.3-6).

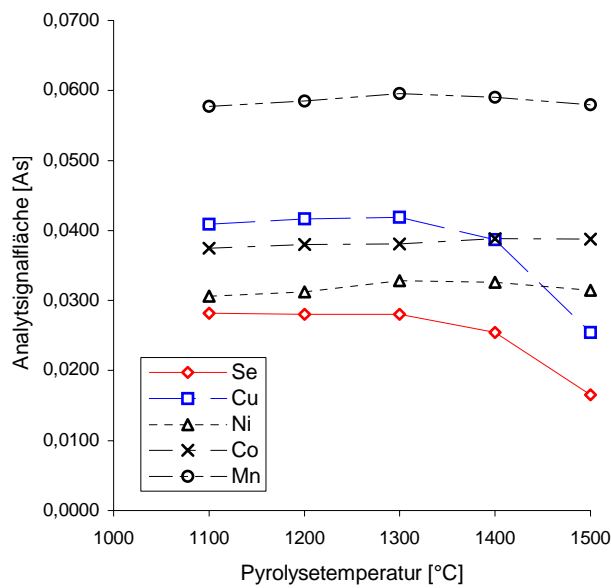


Abb. 5.8.3: Analytischsignalfläche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd

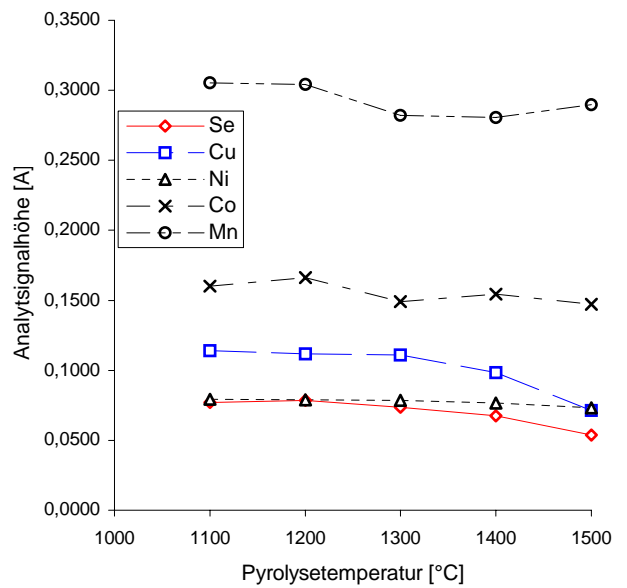


Abb. 5.8.4: Analytischsignalhöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd

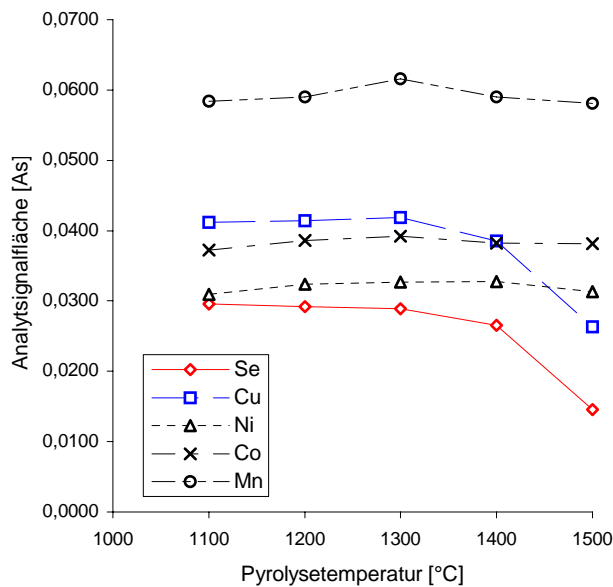


Abb. 5.8.5: Analytischsignalfläche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂

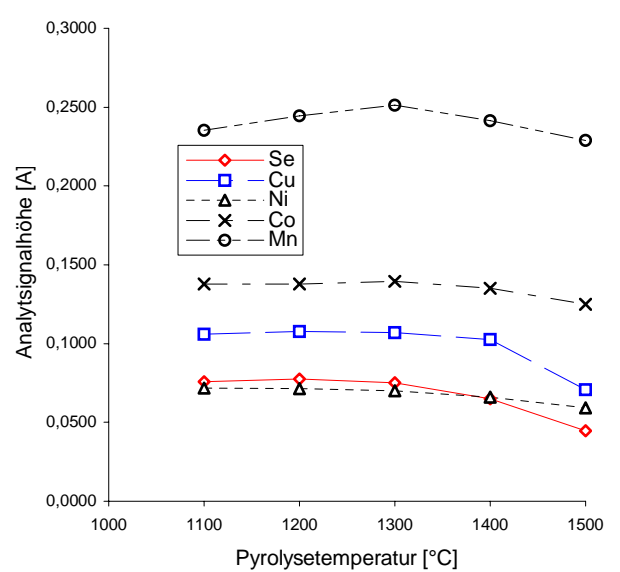


Abb. 5.8.6: Analytischsignalhöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂

In Gegenwart von Ir ist Cu (blaue Linie) in diesem Satz der limitierende Faktor, da dieses Element lediglich die Einstellung einer maximalen Pyrolysetemperatur von 1300 °C, auch unter Berücksichtigung des angegebenen Empfindlichkeitsverlustes von 20 %, ermöglicht (Abb. 5.8.7, 8).

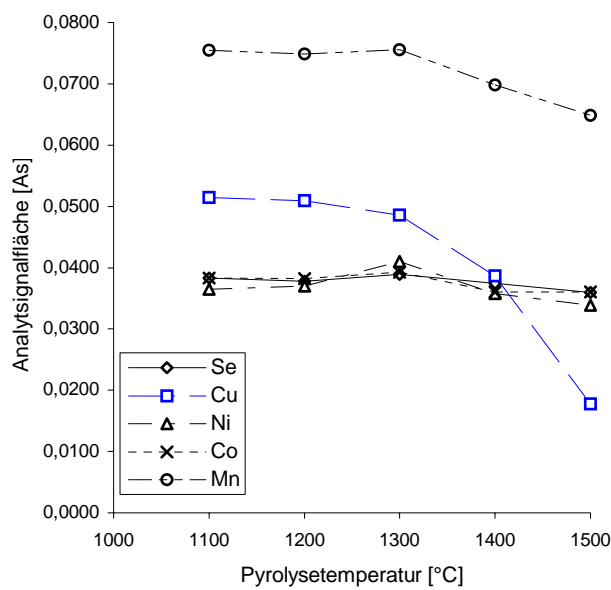


Abb.5.8.7: Analytensignalfäche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Ir

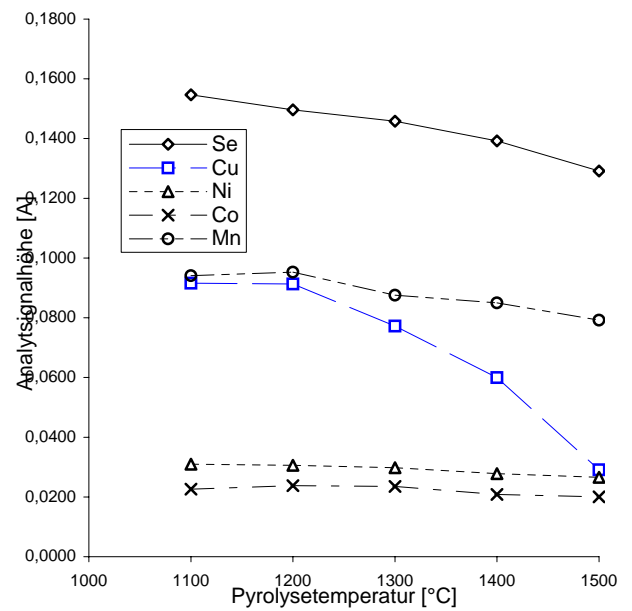


Abb. 5.8.8: Analytensignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Ir

5.8.1.2 Betrachtung der einzelnen Elemente

Die Gesamtbetrachtung unter 5.8.1.1 liefert erste Anhaltspunkte über die Durchführbarkeit der Simultanbestimmung dieser fünf Elemente. Ein weiterer Schritt auf dem Weg zur Ermittlung optimaler Analysenbedingungen ist die Darstellung des Einflusses verschiedener Modifizierer auf ein bestimmtes Element. Maßgeblich für die Eignung sind die Analytensignalthöhen bei möglichst vergleichbaren Analytensignalfächen.

5.8.1.2.1 Betrachtung des Se

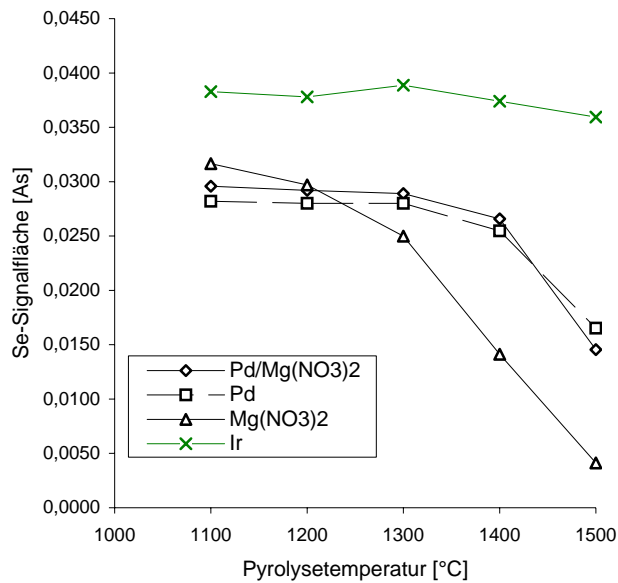


Abb. 5.8.9: Analytsignalfläche von Se gegen Pyrolysetemperatur

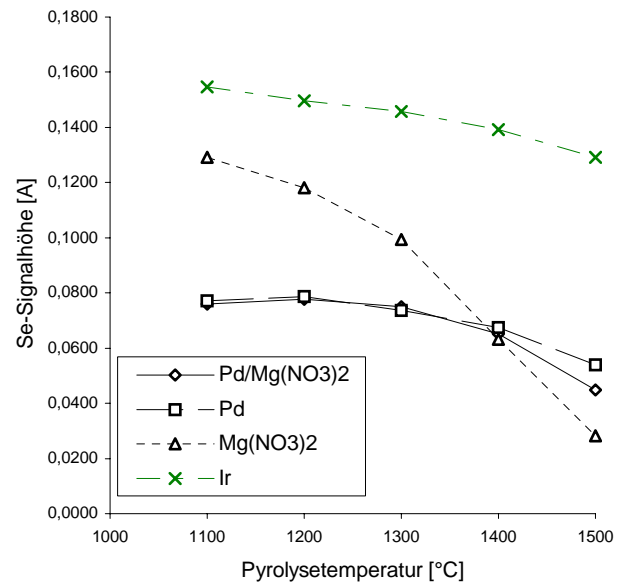


Abb. 5.8.10: Analytsignalthöhe von Se gegen Pyrolysetemperatur

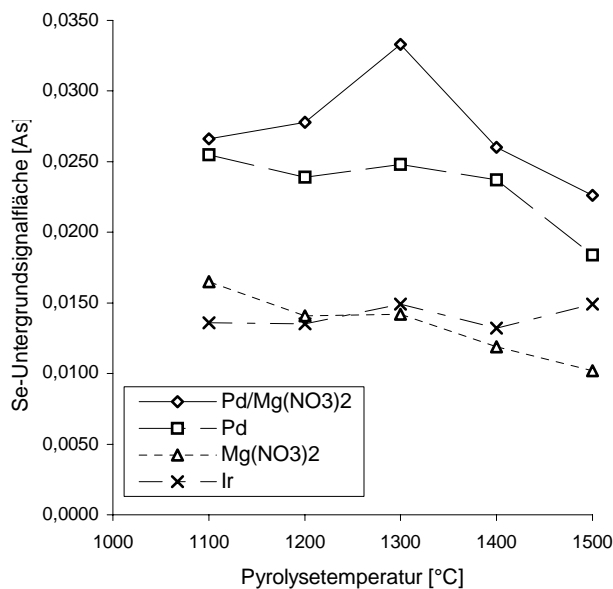


Abb. 5.8.11: Untergrundsignalfläche von Se gegen Pyrolysetemperatur

Bemerkenswert sind die konstant hohen Werte der Se-Analysignalfläche in Gegenwart von Ir (Abb 5.8.9, grüne Linie). Zudem beträgt die Reduktion der Se-Analysignalthöhe (Abb. 5.8.10, grüne Linie) im Verlauf des betrachteten Pyrolysetemperaturbereiches weniger als 20 %. Dies lässt sich damit erklären, dass der Permanentmodifizierer Ir die Kriterien der frühzeitigen Reduktion sowie der gleichmäßigen Verteilung der entsprechenden Spezies auf der Atomisatoroberfläche erfüllt. Auch vermag Ir rasch in das Graphitgitter zu wandern [90]. Eine Inter-

pretation mittels eines Phasendiagramms gelingt nicht, da ein solches noch nicht aufgenommen wurde. Allerdings sind fünf Se-Ir-Phasen mit einem Se-Anteil zwischen 60 und 80 Atomprozent bekannt [221].

Alternativ zum Ir bieten sich, wenn auch mit einer verminderten Empfindlichkeit, die Modifizierer Pd bzw. $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ an. Der Grund für die Erniedrigung mag auch darin liegen, dass diese Modifizierer in der vorliegenden Durchführung der Messung mit Anlaufen des Temperaturprogramms noch nicht in der reduzierten Form vorliegen. In von Fischer und Rademeyer durchgeführten Untersuchungen in Gegenwart eines präreduzierten und unreduzierten Pd-Modifizierers erwies sich Ersteres als besonders stabilisierend [199]. Die Autoren schlugen als Mechanismus eine Adsorption des Se durch aktive Pd-Stellen, deren Anzahl bei präreduzierten Pd weitaus größer ist, vor. Majidi et al zeigten, dass Pd-Atome im pyrolytisch beschichteten Graphit Kanäle bilden. Diese bewirken als Modifizierer durch Wechselwirkung mit Analytaten deren verzögerte Atomisierung [111].

Lamoureux et al. machten sich bei der Untersuchung des Einflusses von Pd als Modifizierer auf die Se-Bestimmung die synchrotrone Röntgenstrahlenabsorptionsspektrometrie zunutze. Die Ergebnisse wiesen auf die Bildung von $\text{Se}_x\text{Pd}_y\text{O}_z$ und Se_xPd_y hin, ohne dass die genaue Stöchiometrie ermittelt werden konnte [200]. Voth-Beach und Schrader stellen zusammenfassend fest, dass elementares Pd, PdO sowie Interkalationsverbindungen mit Graphit die entscheidenden aktiven Formen des Pd darstellen [222].

Bei Einsatz von $\text{Mg(NO}_3)_2$ lässt sich die Entstehung der bekannten Festphasen MgSeO_3 , MgSeO_4 und MgSe_2O_5 vermuten [223]. Ein Phasendiagramm, aus welchem man die Temperaturbeständigkeit ableiten könnte, liegt nach Wissen des Autors nicht vor.

Im Rahmen der vorliegenden Versuchsreihen ist das Verhalten des Se in Abwesenheit von chemischen Modifizierern zwar nicht untersucht worden; allerdings offenbart die Studie von Pszonicki und Skwara [224] einen dramatischen Se-Verlust ab 300 °C. Dieses wird in Form von SeO_2 , SeO , Se_2 und Se(OH)_2 verdampft [198].

Der Einsatz der Pd-haltigen Modifizierer führt bei der Se-Bestimmung zu einem größeren Untergrund. Dieser ist allerdings angesichts des erweiterten Pyrolysetemperaturbereiches (im Vergleich zur Analyse mit $\text{Mg(NO}_3)_2$) akzeptabel. Er erweist sich auch hinsichtlich seines geringen Beitrags zum Untergrund als Modifizierer der Wahl bei der Se-Bestimmung (Abb. 5.8.11).

5.8.1.2.2 Betrachtung des Cu

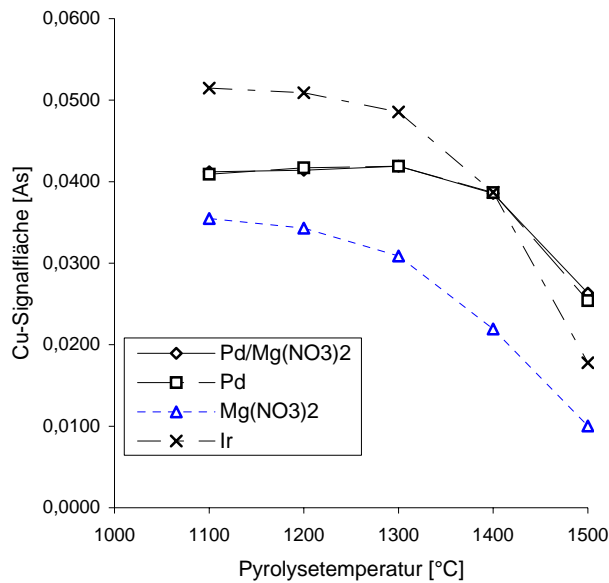


Abb. 5.8.12: Analytisch-Signalfäche von Cu gegen Pyrolysetemperatur

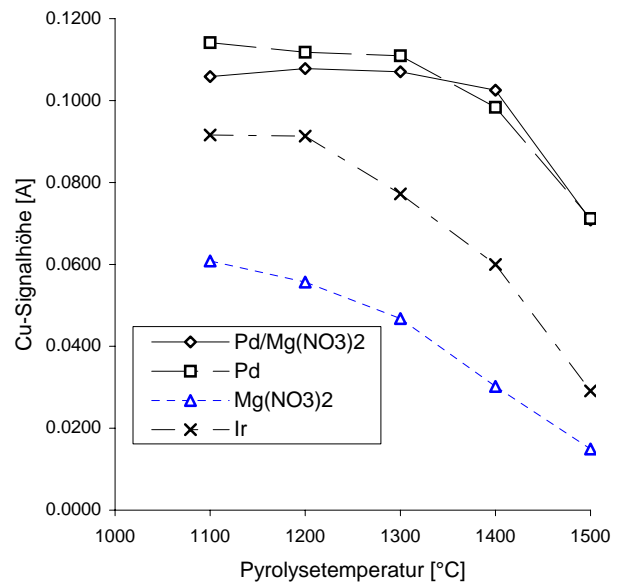


Abb. 5.8.13: Analytisch-Signalthöhe von Cu gegen Pyrolysetemperatur

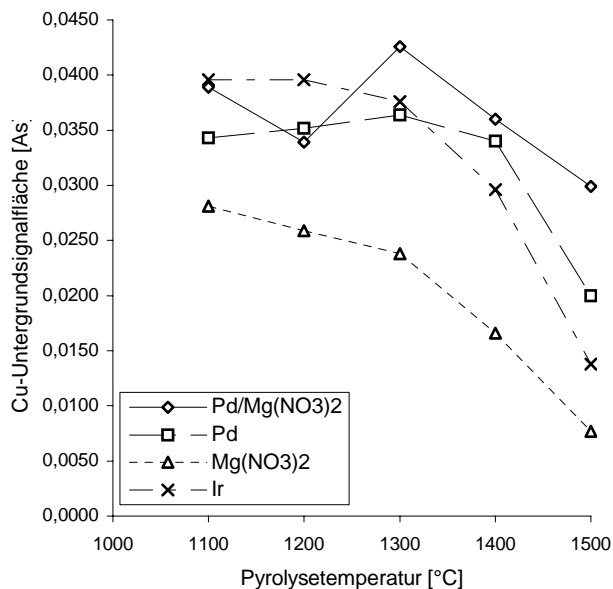


Abb. 5.8.14: Untergrundsignalfäche von Cu gegen Pyrolysetemperatur

Für die Cu-Bestimmung ist $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ vergleichsweise wenig geeignet (Abb. 5.8.12, 13, blaue Linie). Oberhalb von 1100 ° liegt Cu nach [229] wenigstens teilweise in flüssiger Phase vor, sei es als Metall (bei einem betrachteten Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-10} und 10^{-6} bar), sei es als flüssiges Oxid (bei einem betrachteten Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-6} und 100 bar). Cu wird durch Ir, ebenso wie durch die Pd-haltigen Modifizierer stabilisiert. Allerdings wird es durch Ir langsam freigesetzt. Das Phasendiagramm offenbart eine bei geringen Cu-

Gehalten feste Cu-Ir-Phase, deren Schmelzpunkt etwa dem des Ir entspricht [230]. Die These “Der Schmelzpunkt des platinmetallischen Modifizierers bestimmt die Geschwindigkeit der Cu-Freisetzung” könnte im Falle des Einsatzes Pd-haltiger Modifizierer aufgrund des relativ niedrigen Schmelzpunktes von Pd (Sie beträgt 1555 °C [231]) deren besondere Eignung für die Cu-Bestimmung, erkennbar an den gut ausgebildeten schmalen Signalen, erklären. Die in Gegenwart der platinmetallhaltigen Modifizierer aufgenommenen Untergrundsignale liegen bei der Cu-Bestimmung im Vergleich zu denen des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ höher.

5.8.1.2.3 Betrachtung des Mn

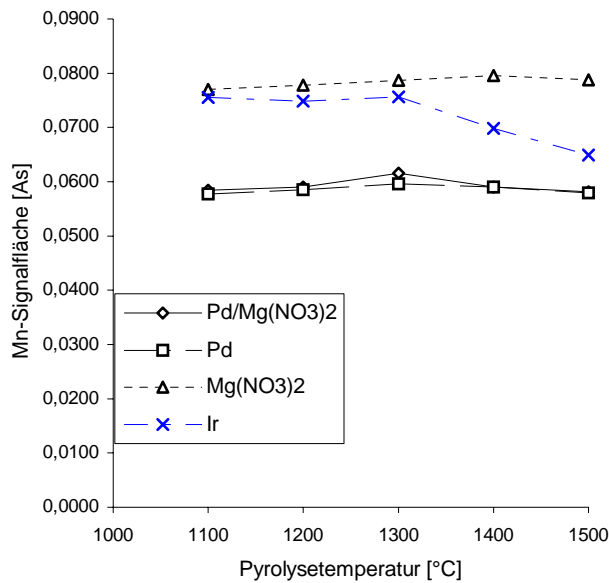


Abb. 5.8.16: Analytsignalfäche von Mn gegen Pyrolysetemperatur

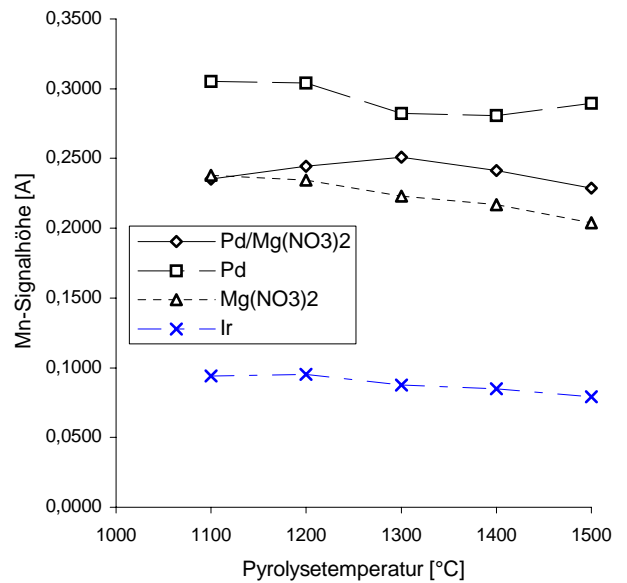


Abb. 5.8.17: Analytsignalthöhe von Mn gegen Pyrolysetemperatur

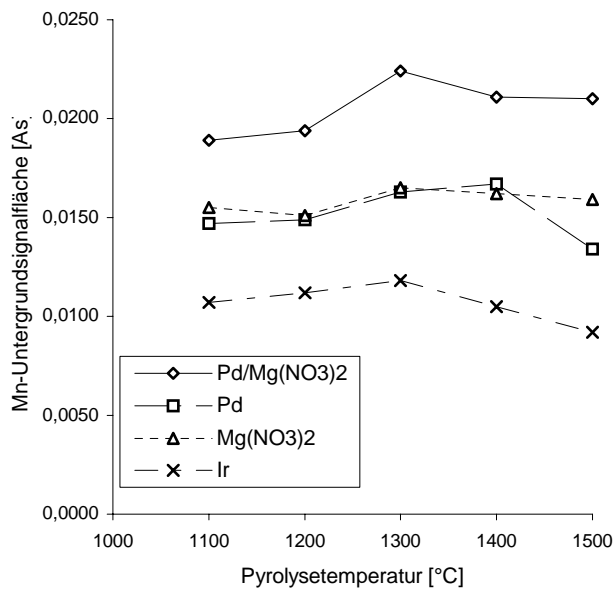


Abb. 5.8.18: Untergrundsignalfäche von Mn gegen Pyrolysetemperatur

Bei der Mn-Bestimmung erweist sich $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als besonders geeignet. Das Phasendiagramm des Systems MgO-MnO lässt das Vorliegen von $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ über den gesamten MnO -Anteilsbereich von 0 bis 100 % zu [232]. Die Phasengrenzen liegen zwischen den Schmelztemperaturen von MnO (niedrigere Schmelztemperatur) und MgO . Hohe Werte für die Analytsignalfäche in Verbindung mit einem schmalen Signalverlauf lassen die Existenz von Phasen mit hohem MnO -Anteil vermuten. Die hohe Schmelztemperatur von Ir [233] führt

zu einer Stabilisierung, aber auch zu einer verlangsamten Analytfreisetzung, erkennbar an den hohen Analytsignalfächen - aber niedrigen Analytsignalhöhenwerten.

5.8.1.2.4 Betrachtung des Co

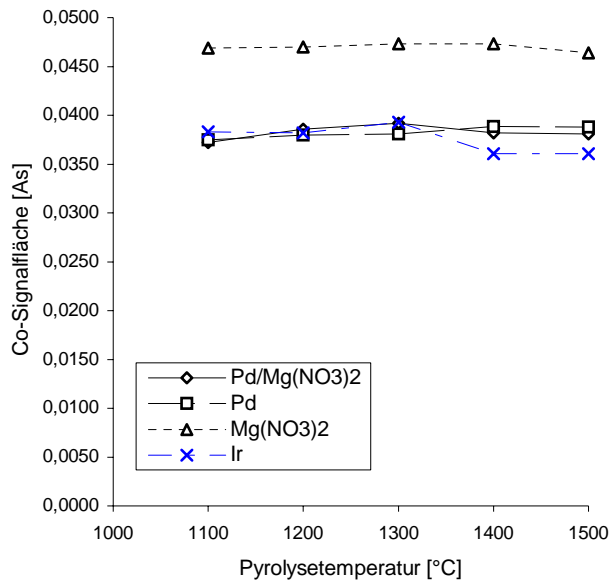


Abb. 5.8.19: Analytsignalfäche von Co gegen Pyrolysetemperatur

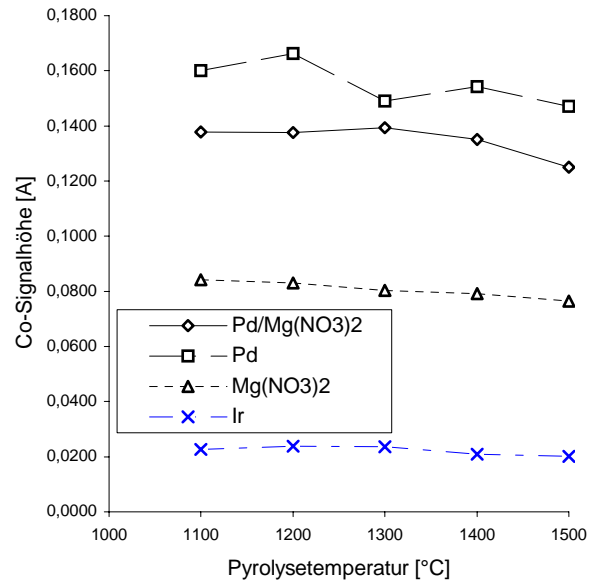


Abb. 5.8.20: Analytsignalhöhe von Co gegen Pyrolysetemperatur

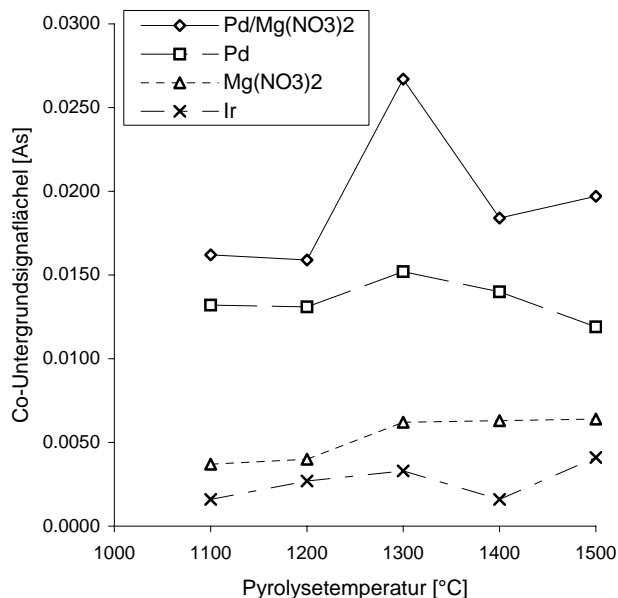


Abb. 5.8.21: Untergrundsignalfäche von Co gegen Pyrolysetemperatur

Die Bestimmung von Co führt zu mit denjenigen des Mn vergleichbaren Ergebnissen. Co ist bei Einsatz von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bis 900 °C als Co_3O_4 existent [234]. Oberhalb dieser Temperatur liegt es als $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ vor. In Gegenwart der platinelementhaltigen Modifizierer liegen of-

fenbar Phasen vor, deren Schmelztemperatur durch diejenige von Ir bzw. Pd [235, 236] bestimmt werden, mit der Konsequenz einer langsamen, im Falle des Ir (niedriges Signal), bzw. einer schnellen Analytfreisetzung bei Einsatz von Pd-haltigen Modifizierern (höheres Signal). Das Verhalten der verschiedenen Untergrundsignale ist ähnlich dem des Se: Je zwei können zu einer Gruppe zusammengefasst werden, wobei die den Pd-haltigen Modifizierern zugeordneten Kurven in einem höheren Niveau verlaufen.

5.8.1.2.5 Betrachtung des Ni

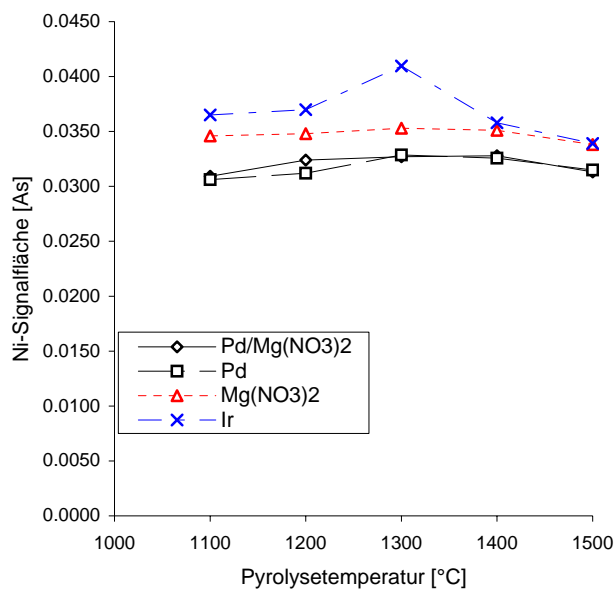


Abb. 5.8.22: Analytsignalfäche von Ni gegen Pyrolysetemperatur

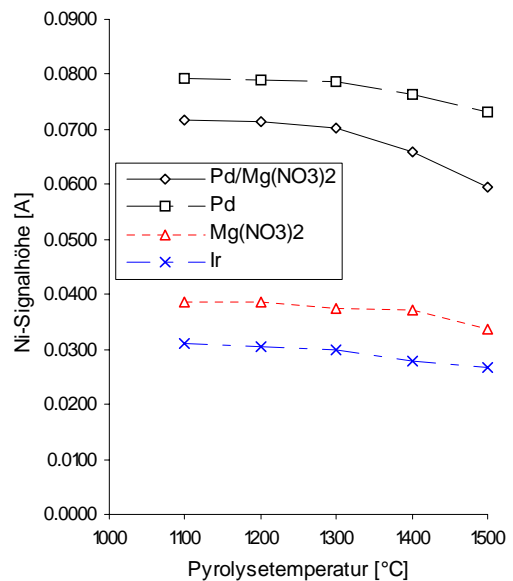


Abb. 5.8.23: Analytsignalthöhe von Ni gegen Pyrolysetemperatur

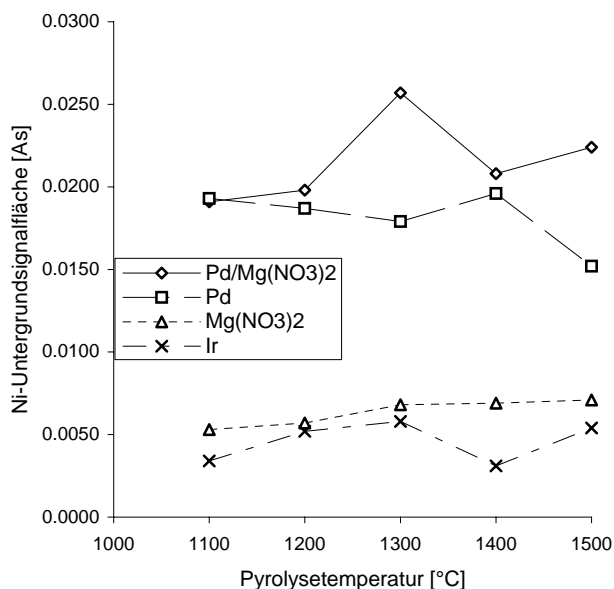


Abb. 5.8.24: Untergrundsignalfäche von Ni gegen Pyrolysetemperatur

Der bekannt vergleichbare Chemismus von Co und Ni führt auch in dieser Versuchsreihe zu ähnlichen Ergebnissen, so dass auf die für das Element Co geführte Diskussion verwiesen sei. Das entsprechende Phasendiagramm für das System Ni/Ir findet sich in [237].

5.8.1.3 *Darstellung der Messsignale*

Die bei der Entscheidungsfindung maßgeblichen Kriterien

- Beginn der Signalausbildung nach einer hinreichend langen Zeit (d. h. ca. 1 s nach Einleiten des Atomisierungsschrittes),
- schmales Signal ohne Schulter bei hohen Analytsignalflächenwerten (niedrigen charakteristischen Massen) auch bei Temperaturen $\geq 1300\text{ °C}$,
- niedriges Untergrundsignal bei möglichst fehlerfreier Untergrundkompensation

werden bei der Se-Bestimmung in Gegenwart von Ir erfüllt (Abb. 5.8.25). Die palladiumhaltigen Modifizieren führen zu etwas kleineren und zudem breiteren Signalen, welche sich bei einer Pyrolysetemperatur von $T_{\text{pyr}} \geq 1300\text{ °C}$ etwas früher auszubilden beginnen. Die schlechtesten Ergebnisse werden mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erhalten. Die Eignungsreihe unter Berücksichtigung der Signalverläufe (Abb. 5.8.25) sowie der charakteristischen Massen (Tab. 5.8.3) lautet für Se somit $\text{Ir} > \text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \sim \text{Pd} > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

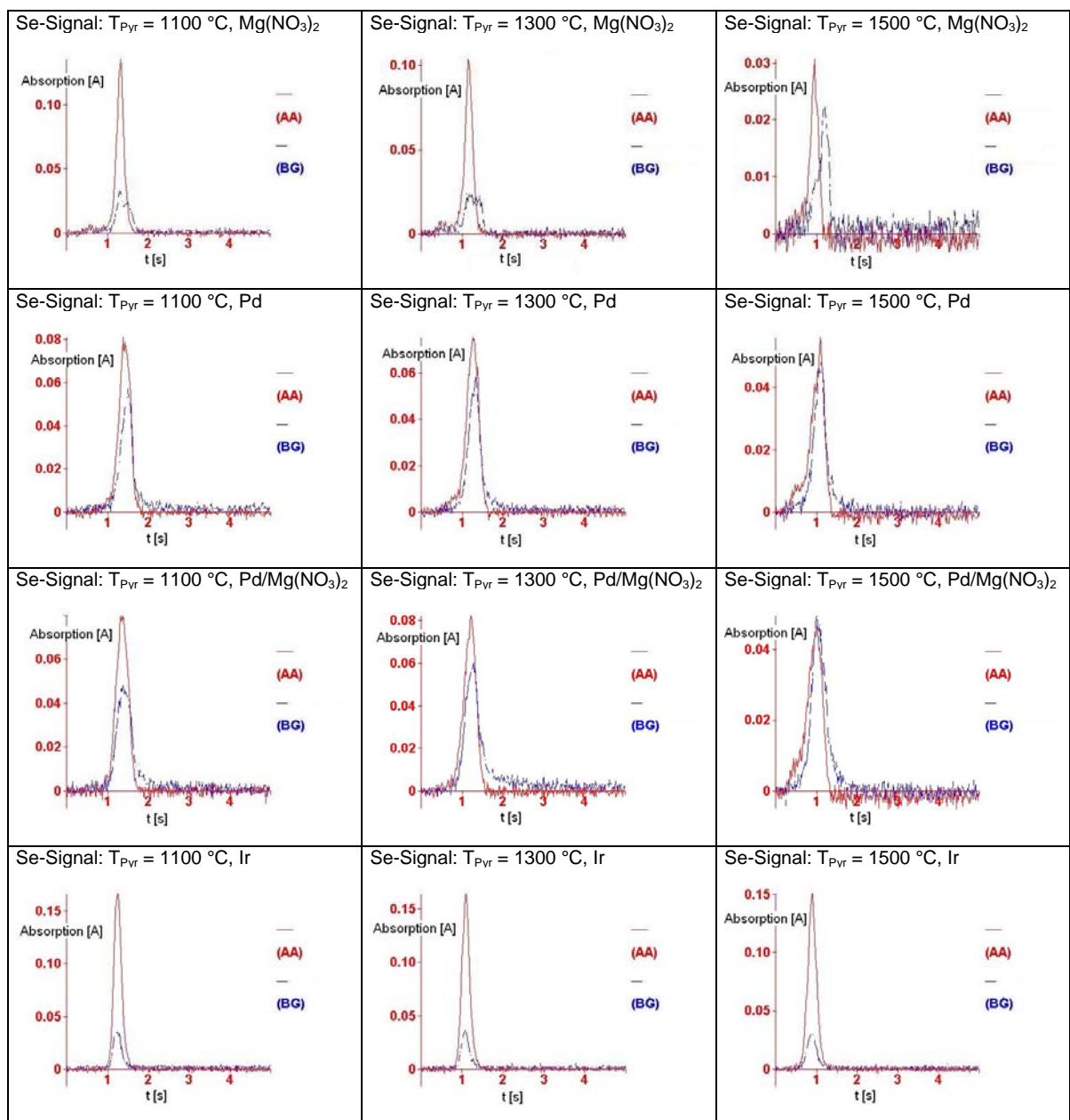


Abb. 5.8.25: Se-Signale

Tab. 5.8.3: Charakteristische Masse m_{char} von Se (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 45 pg in Gegenwart von Pd/ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{Pyr}} = 1300\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1900\text{ °C}$, Spaltbreite = 2,0 nm)

$T_{\text{Pyr}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	78	74	69	57
1200	79	75	74	58
1300	79	76	88	57
1400	86	83	156	59
1500	133	151	534	61

Auch für Cu ist der $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Modifizierer wenig geeignet, im Vergleich zu den palladiumhaltigen Modifizierern sowie zum Permanentmodifizierer Ir. Letzterer führt zwar im Pyrolysetemperaturbereich zwischen 1100 und 1400 °C zu den charakteristischen Massen, die näher am vom Hersteller angegebenen Wert von 17 pg liegen. Allerdings sind die Signale im Gegensatz zu den mit Pd bzw. $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ erhaltenen breit. Die Eignungsreihe unter Berücksichtigung der Signalverläufe (Abb. 5.8.26) sowie der charakteristischen Massen (Tab. 5.8.4) lautet für Cu somit $\text{Pd}/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \sim \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

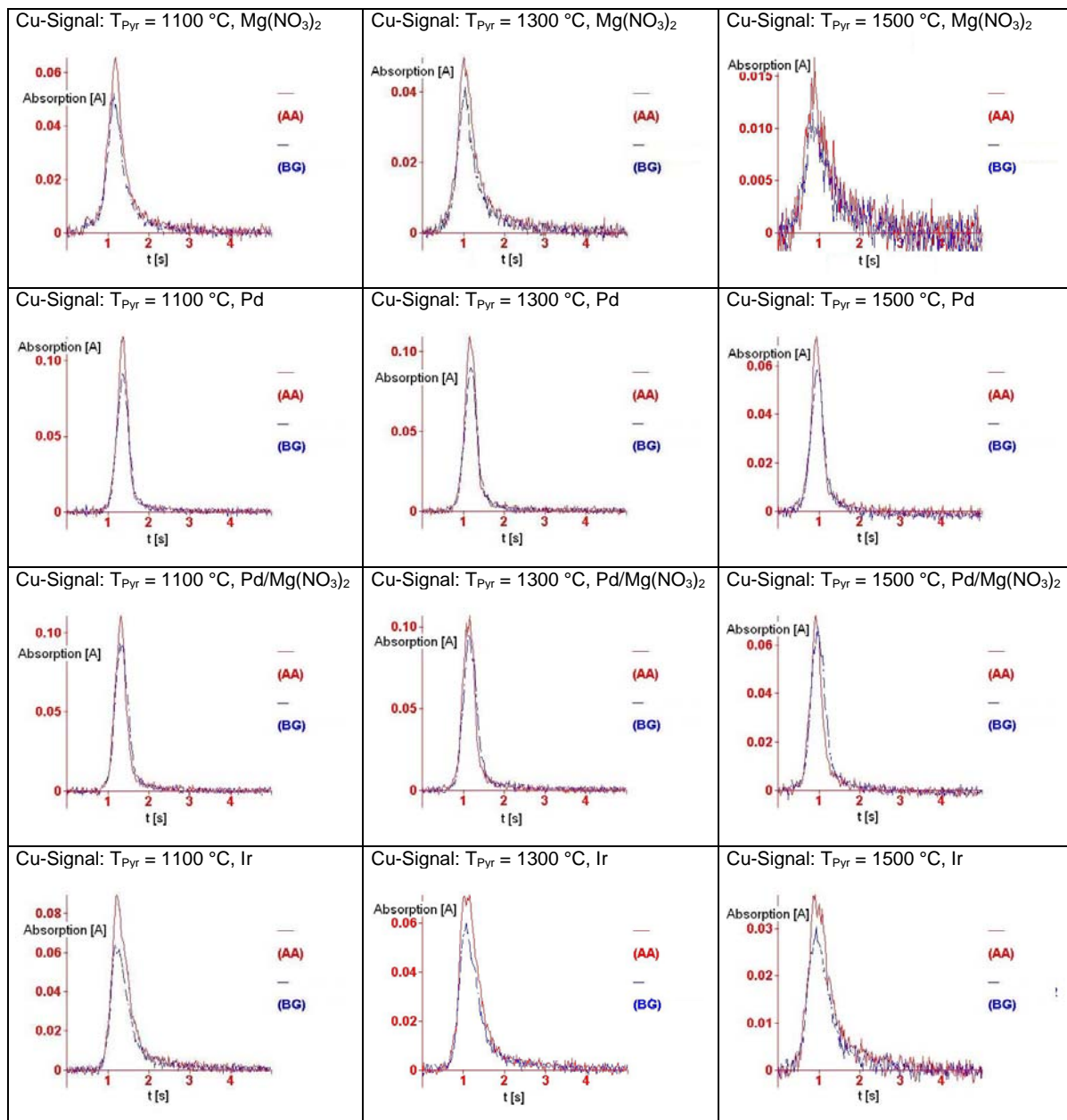


Abb. 5.8.26: Cu-Signale

Tab. 5.8.4: Charakteristische Masse m_{char} von Cu (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 17 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, $T_{\text{Pyr}} = 1200\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1900\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,7 nm)

$T_{\text{Pyr}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	27	27	31	21
1200	26	27	32	22
1300	26	26	36	23
1400	28	29	50	28
1500	43	42	110	62

Im Falle des Mn haben alle vier Modifizierer ihre Vorteile: Die palladiumhaltigen Modifizierer führen zu einem zu schmalen Signalen, welche sich nach einer Sekunde ausbilden beginnen (Abb. 5.8.27). Zudem sind die charakteristischen Massen (im Vergleich zu der Herstellerangabe) meist erhöht, allerdings wird eine Massendifferenz von $\pm 20\%$ eingeräumt [216], was bei den meisten für Mn hier erhaltenen Werten zutrifft. Andererseits führen Mg(NO₃)₂ und Ir zu verbesserten Werten für die charakteristische Masse (Tab. 5.8.5), wobei im Falle des Mg(NO₃)₃ die Mn-Freisetzung früher einsetzt bei Ausbildung eines ebenfalls schmalen Signals. Dagegen sind beim Einsatz von Ir die Mn-Signale breit und klingen langsam ab, trotz der für die Verhältnisse einer Mn-Bestimmung zu hohen Atomisierungstemperatur von 2400 °C. Als Modifizierer zu bevorzugen sind Pd sowie Pd/Mg(NO₃)₂. Diese sind auch für die Elemente Co und Ni geeignet, auch wenn mit Mg(NO₃)₂ für Co niedrigere Werte für die charakteristische Masse (Tabelle 5.8.6) erzielt werden, bei allerdings breiteren Signalen. Bei Ni ist die Erniedrigung nicht signifikant (Tab. 5.8.7). Ir bedingt bei den Elementen Co und Ni breite, langsam abfallende Signale (Abb. 5.8.27), auch wenn die erzielten charakteristischen Massen mit jenen in Gegenwart der Pd-haltigen Modifizierern erhaltenen vergleichbar sind (Tab. 5.8.6, 7).

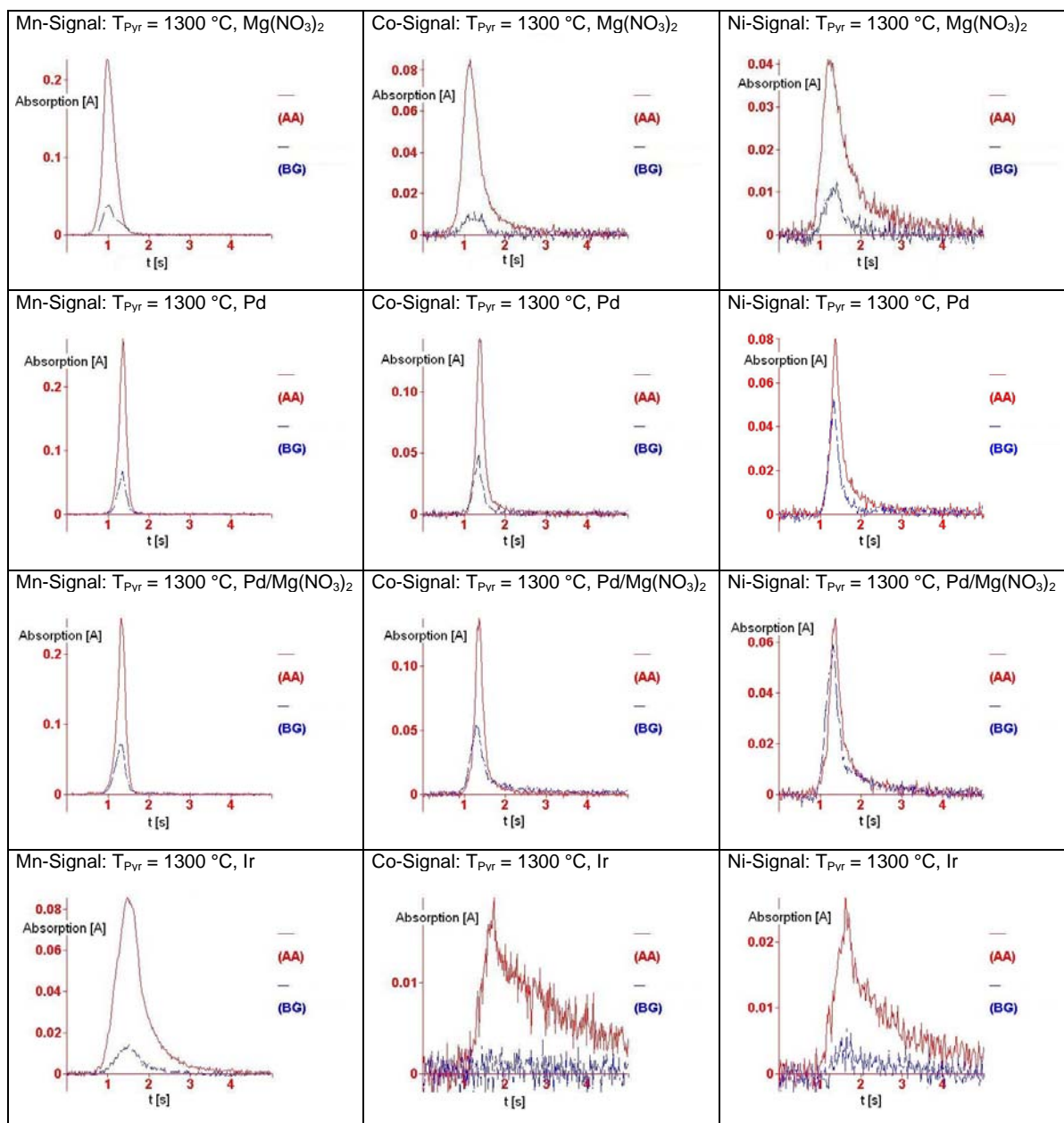


Abbildung 5.8.27: Ni-, Co- und Mn-Signale

Tab. 5.8.5: Charakteristische Masse m_{char} von Mn (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 6,3 pg in Gegenwart von Pd/ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{Pyr}} = 1300\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1900\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,2 nm)

$T_{\text{Pyr}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg}(\text{NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	7,6	7,5	5,7	5,8
1200	7,5	7,5	5,7	5,9
1300	7,4	7,1	5,6	5,8
1400	7,5	7,5	5,5	6,3
1500	7,6	7,6	5,6	6,8

Tab 5.8.6: Charakteristische Masse m_{char} von Co (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 17 pg in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{Pyr}} = 1400\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1900\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,2 nm)

$T_{\text{Pyr}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	29	30	23	29
1200	29	28	23	29
1300	29	28	23	28
1400	28	29	23	31
1500	28	29	24	31

Tab. 5.8.7: Charakteristische Masse m_{char} von Ni (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 20 pg, ohne Modifizierer, $T_{\text{Pyr}} = 1100\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 2300\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,2 nm)

$T_{\text{Pyr}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	36	36	32	30
1200	35	34	32	30
1300	33	34	31	27
1400	34	34	31	31
1500	35	35	33	32

5.8.1.4 Erstes Ergebnis

Grundsätzlich sind die eingesetzten Pd-haltigen Modifizierer für die Simultanbestimmung aller fünf betrachteten Elemente zu empfehlen. Diese gestatten eine maximale gemeinsame Pyrolysetemperatur von 1400 °C. Sind Pyrolysetemperaturen von maximal 1200 °C für das analytische Problem geeignet, so eignet sich auch der $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Modifizierer, da die Arbeitstemperatur einer weitgehend verlustfreien Se-Bestimmung gerecht wird. Als Nachteil der Pd-haltigen Modifizierer lassen sich deren hohe Beiträge zur Untergrundabsorption anführen.

Die relativ hohe Untergrundabsorption von Pd- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ konnte durch Shan und Wen teilweise der Molekülabsorption zugeordnet werden [238]. Auch wenn dieses Problem bei Ir, mit Ausnahme der Cu-Bestimmung, weitgehend ausbleibt, so ist dieser Modifizierer für die Simultanbestimmung im Hinblick auf die Elemente Co, Ni, aber auch Mn aufgrund der überstabilisierenden Wirkung wenig geeignet.

5.8.2 Simultane Se-, Cu-, Mn-, Co- und Ni-Bestimmung in Gegenwart verschiedener chemischer Modifizierer mit NaCl-Zusatz

Die in 5.8.1 erläuterte Versuchsreihe wird nun in Gegenwart von NaCl, einem Bestandteil zahlreicher Matrices, wiederholt, um die Wirksamkeit der betrachteten vier Modifizierer zu untersuchen. Dabei richtet man sich bei der eingesetzten konstanten NaCl-Masse nach der für Urinreferenzmaterial angegebenen Chloridkonzentration [204] (siehe Abschnitt 5.7.2).

Das NaCl-Spektrum umfasst einen Absorptionsbereich aller in diesem Satz betrachteten Elemente, mit Ausnahme des Cu, dessen Absorptionswellenlänge bei dieser Analyse bei 324,8 nm liegt.

5.8.2.1 Betrachtung des Elementsatzes

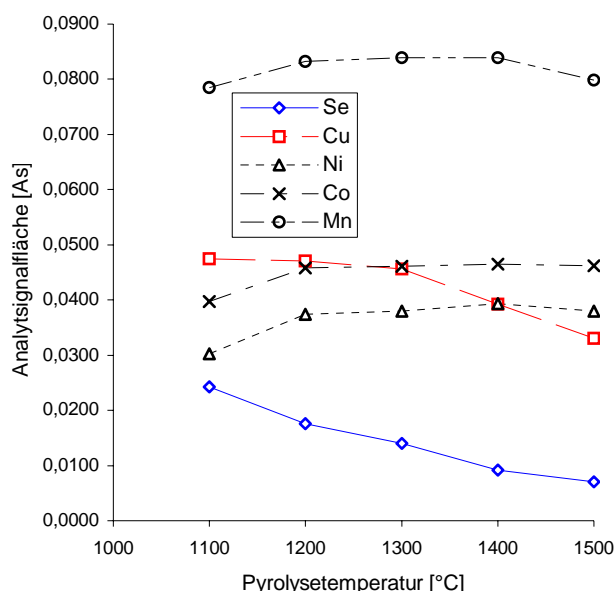


Abb. 5.8.28: Analytischsignalfläche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Zusatz von NaCl

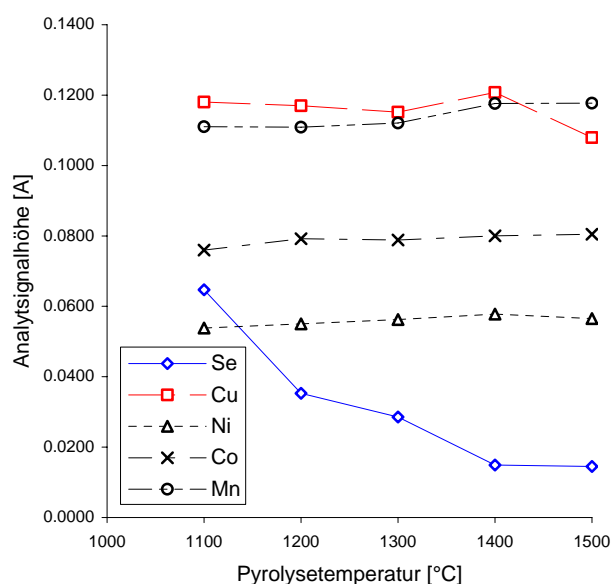


Abb. 5.8.29: Analytischsignalhöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Zusatz von NaCl

In Gegenwart von NaCl wird die höchste einstellbare Pyrolysetemperatur (unter Berücksichtigung eines noch akzeptablen Analytverlustes von 20 %) durch das Se eingeschränkt (blaue Linie) und beträgt lediglich 1200 °C, wobei dies auch nur für die Flächenauswertung gilt (Abb. 5.8.28). Auf die Signalthöhe des Se wirkt sich NaCl mit einer Verringerung des Wertes um 50 % schon am Anfang des betrachteten Pyrolysetemperaturbereiches drastisch aus (Abb. 5.8.29). Denkbar ist die Bildung von leichtflüchtigen Selenchloriden [169], welche schon bei vergleichsweise niedrigen Pyrolysetemperaturen ausgetrieben werden.

Ein Empfindlichkeitsverlust um 20 % tritt bei der Cu-Bestimmung erst oberhalb von 1400 °C auf (Abb. 5.8.28, rote Linie). Bemerkenswert sind die Signalthöhenwerte, welche im betrachteten Pyrolysetemperaturbereich als konstant angesehen werden können (Abb.5.8.29, rote Linie).

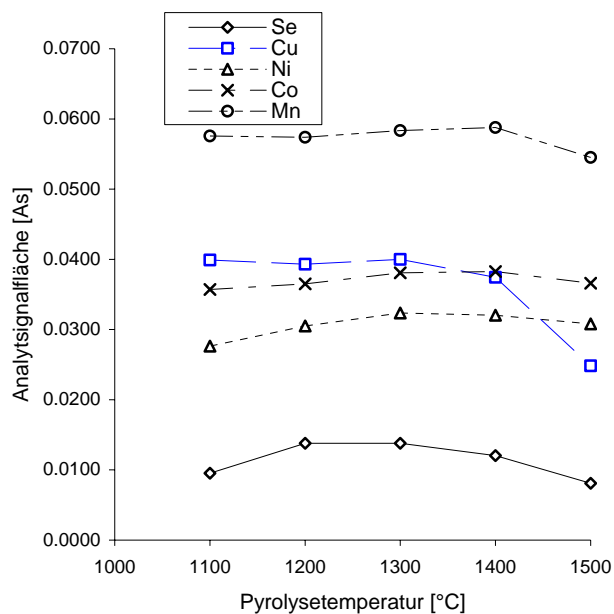


Abb. 5.8.30: Analytensignalfläche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd, Zusatz von NaCl

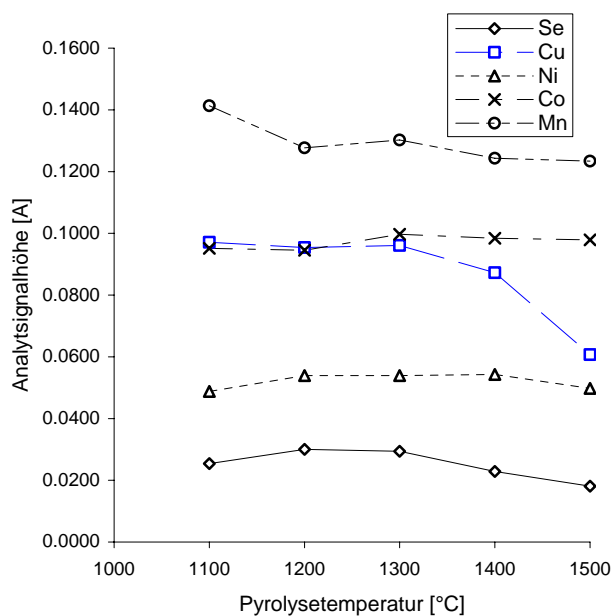


Abb. 5.8.31: Analytensignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd, Zusatz von NaCl

Auch in Gegenwart von Pd beträgt die für die Cu-Bestimmung (unter Berücksichtigung eines noch zu akzeptierenden Analytverlustes von 20 %) einstellbare maximale Temperatur 1400 °C. Dies gilt für beide Auswertemodii (Abb. 5.8.30, 31, blaue Linie).

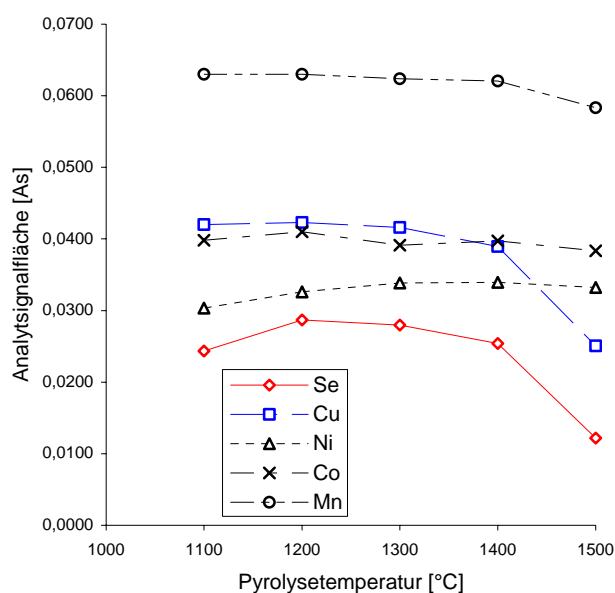


Abb. 5.8.32: Analytischsignalfäche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, Zusatz von NaCl

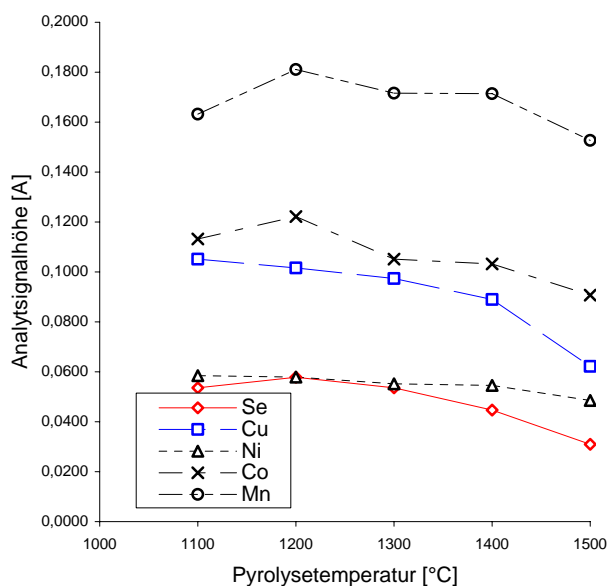


Abb. 5.8.33: Analytischsignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, Zusatz von NaCl

Der Einsatz von Pd/Mg(NO₃)₂ ergibt ein vergleichbares Bild, was die Lage der einzelnen Pyrolysekurven betrifft. Eine Ausnahme bildet das Element Se (rote Linie), bei welchem, ebenso wie bei Cu (blaue Linie), die maximal einstellbare Pyrolysetemperatur 1400 °C beträgt (Abb. 5.8.32, 33).

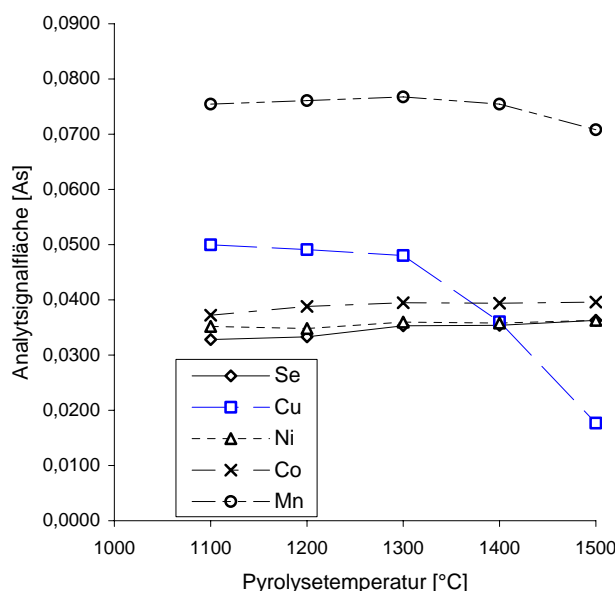


Abb. 5.8.34: Analytischsignalfäche gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Ir, Zusatz von NaCl

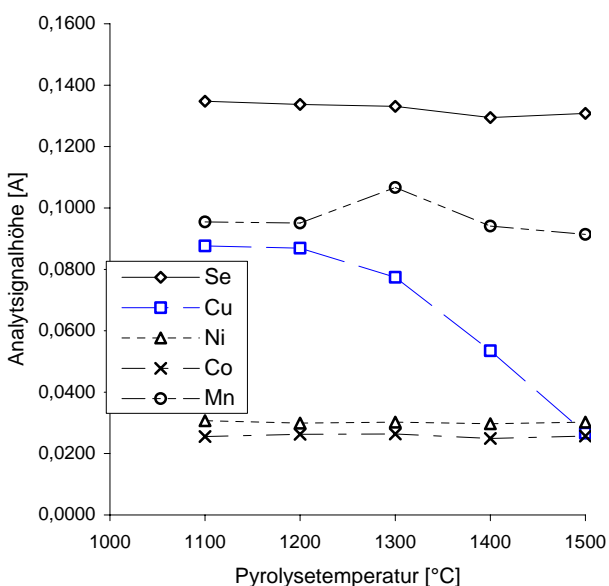


Abb. 5.8.35: Analytischsignalthöhe gegen Pyrolysetemperatur in Gegenwart von Ir, Zusatz von NaCl

Der Ir-Modifizierer gestattet angesichts der hohen Cu-Verluste (blaue Linie) eine Pyrolysetemperatur von lediglich 1300 °C, während die Pyrolysekurven der anderen Elemente weitgehend konstante Verläufe aufweisen. (Abb. 5.8.34, 35).

5.8.2.2 *Betrachtung der einzelnen Elemente*

Wie bereits angeführt, lassen sich bei Betrachtung der einzelnen Elemente Schlüsse hinsichtlich der für das betrachtete Element geeigneten Analysebedingungen ziehen. Zudem wird, um den Einfluss der Matrix NaCl zu verdeutlichen, ein Vergleich zwischen den in Abwesenheit und Gegenwart von NaCl aufgenommenen Kurven durchgeführt.

5.8.2.2.1 *Betrachtung des Se*

In Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂ (Abb. 5.8.9, 36, grüne Linie) bewirkt NaCl keine signifikante Signalhemmung, während sie bei Einsatz von Mg(NO₃)₂ (blaue Linie) und Pd (rote Linie) stark ausfällt. Dies trifft auch für die Analytsignalhöhe zu. Die alleinige Zugabe von Pd bei Anwesenheit von NaCl erweist sich im Gegensatz zum Mischmodifizierer Pd/Mg(NO₃)₂ somit als nachteilig. Erklärbar wäre dies mit der Bildung des PdCl₂ [239], welches schon bei 600 °C unter Bildung von reaktivem Chlor zersetzt wird. Dadurch werden die Voraussetzungen zur Entstehung leichtflüchtiger Selenchloride geschaffen. Die Gegenwart von Pd vermag der Verflüchtigung der Selenchloride nicht entgegenzuwirken.

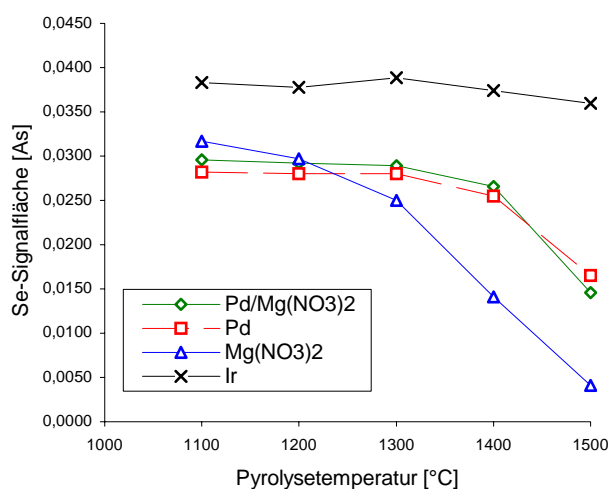


Abb. 5.8.9: Analytsignalfäche von Se gegen Pyrolysetemperatur

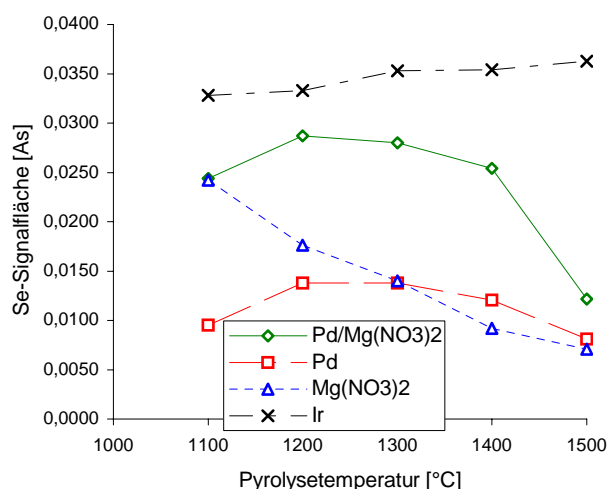


Abb. 5.8.36: Analytsignalfäche von Se gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

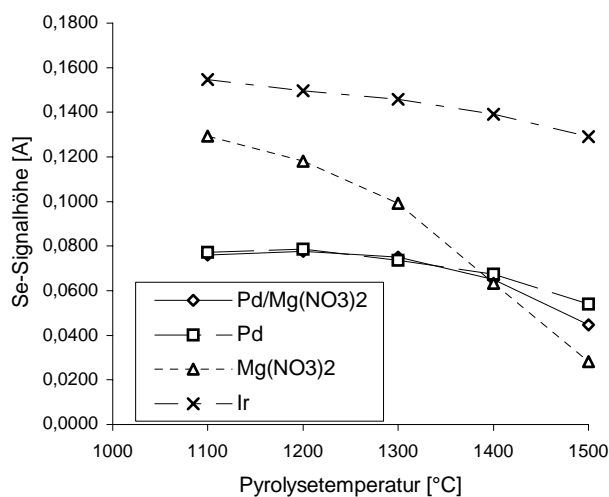


Abb. 5.8.10: Analytsignalthöhe von Se gegen Pyrolysetemperatur

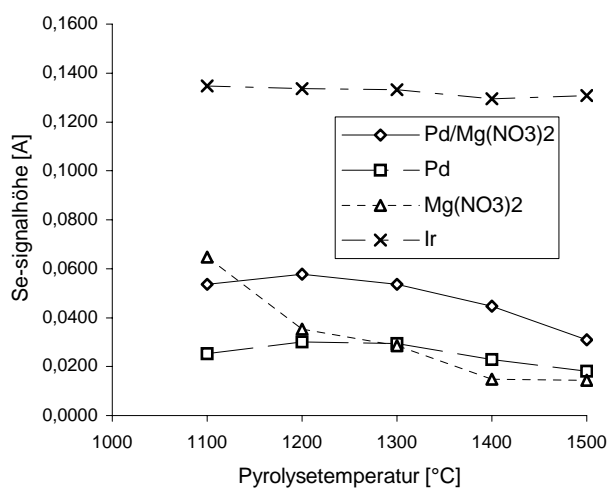


Abb. 5.8.37: Analytsignalthöhe von Se gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

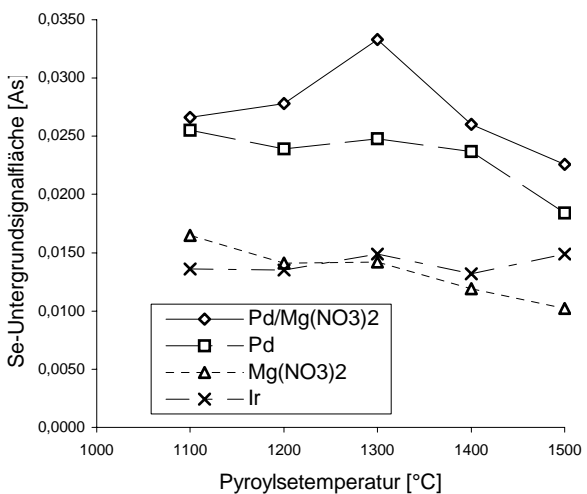


Abb. 5.8.11: Untergrundsignalfäche von Se gegen Pyrolysetemperatur

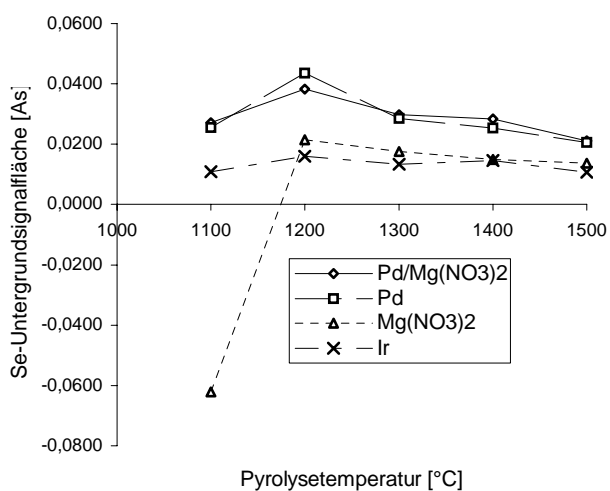


Abb. 5.8.38: Untergrundsignalfäche von Se gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

5.8.2.2.2 Betrachtung des Cu

Die Anwesenheit von NaCl führt bei der Cu-Bestimmung zu einem bemerkenswerten Ergebnis. Während die Matrix in Gegenwart der palladiumhaltigen Modifizierer einen Einfluss auf die Cu-Signalfächenwerte hat, führt sie im Zusammenspiel mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ gar zu einer Verbesserung sowohl der Flächen- als auch Höhenwerte (Abb. 5.8.12, 13, 39, 40, jeweils blaue Linie). Auch wird die maximal einstellbare Pyrolysetemperatur (bei Akzeptanz eines Verlustes von maximal 20 %) von 1300 °C auf 1500 °C erhöht. NaCl erweist sich in Verbindung mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nicht als Interferenz, sondern kann gar als wichtiger Bestandteil eines Mischmodifizierers bei der Cu-Bestimmung angesehen werden.

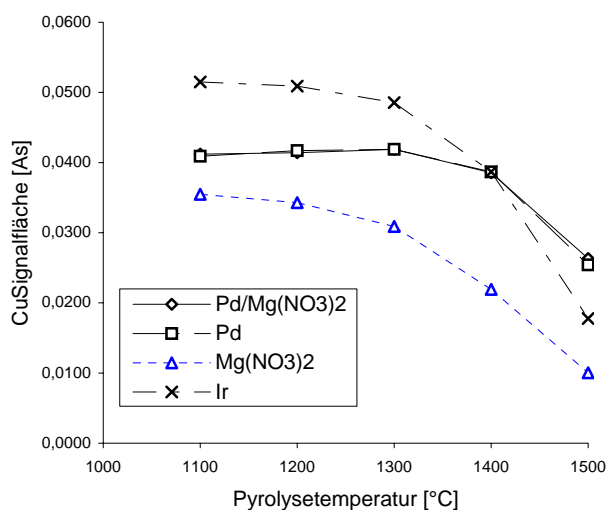


Abb. 5.8.12: Analytsignalfäche von Cu gegen Pyrolysetemperatur

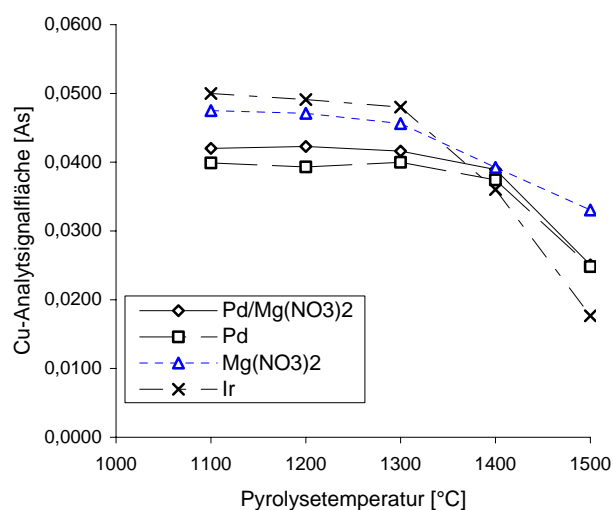


Abb. 5.8.39: Analytsignalfäche von Cu gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

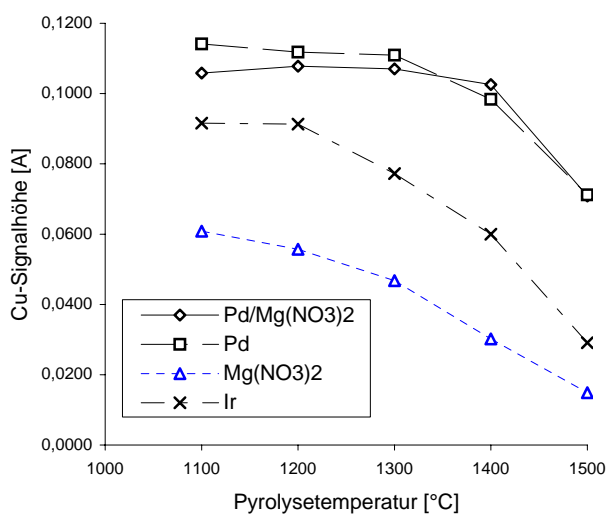


Abb. 5.8.13: Analytsignalthöhe von Cu gegen Pyrolysetemperatur

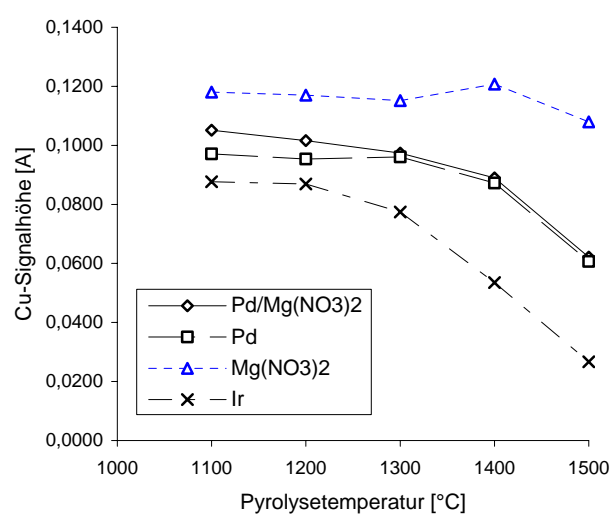


Abb. 5.8.40: Analytsignalthöhe von Cu gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

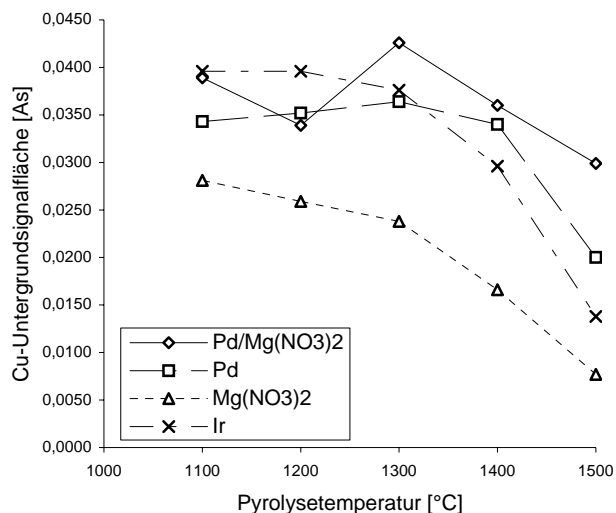


Abb. 5.8.14: Untergrundsignalfäche von Cu gegen Pyrolysetemperatur

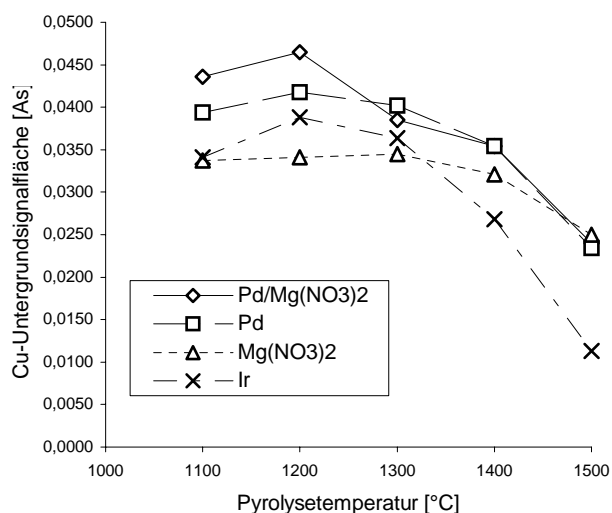


Abb. 5.8.41: Untergrundsignalfäche von Cu gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

5.8.2.2.3 Betrachtung des Mn

NaCl führt in Verbindung mit den verwendeten Modifizierern zu keiner Verschlechterung der der Analytflächen, wohl aber der Analytsignalhöhen.

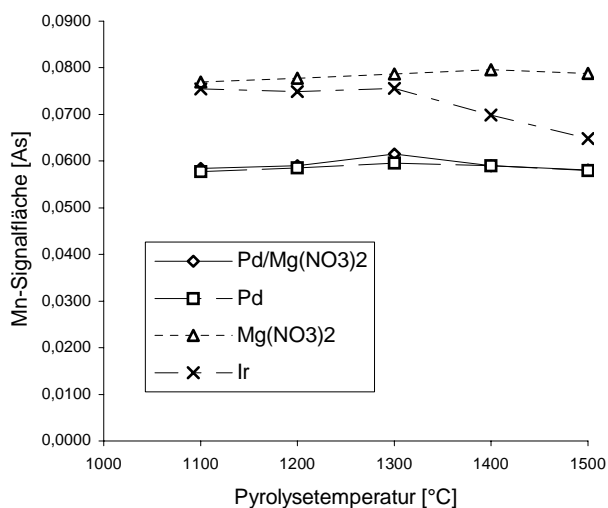


Abb. 5.8.16: Analytsignalfäche von Mn gegen Pyrolysetemperatur

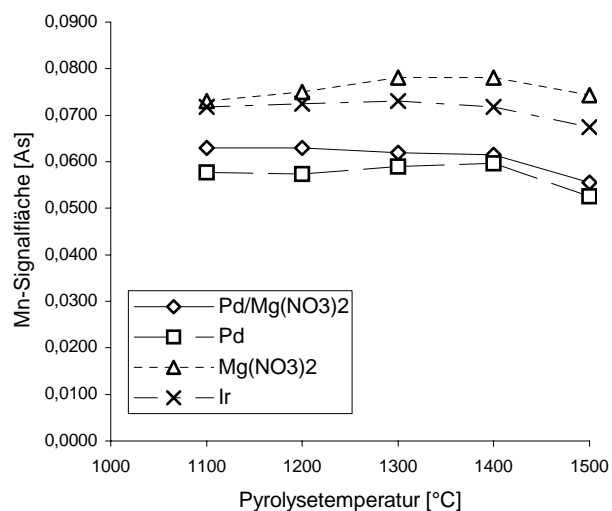


Abb. 5.8.42: Analytsignalfäche von Mn gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

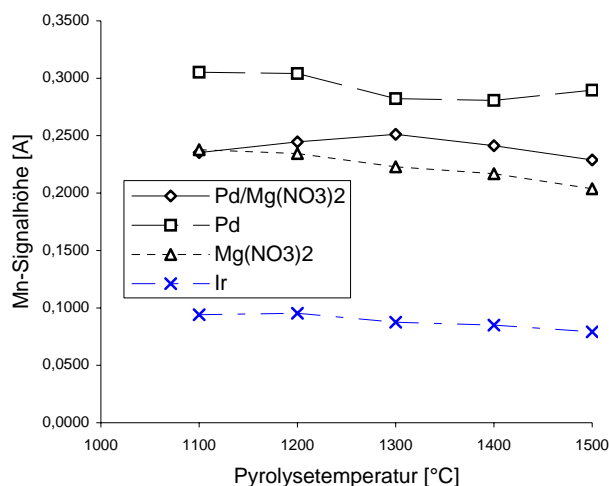


Abb. 5.8.17: Analytsignalhöhe von Mn gegen Pyrolysetemperatur

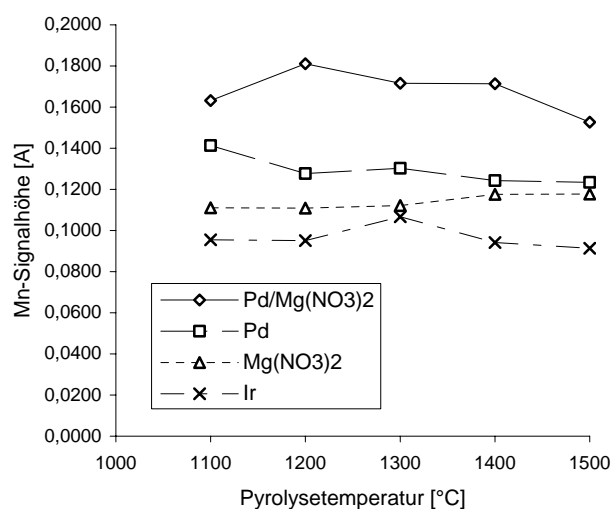


Abb. 5.8.43: Analytsignalhöhe von Mn gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

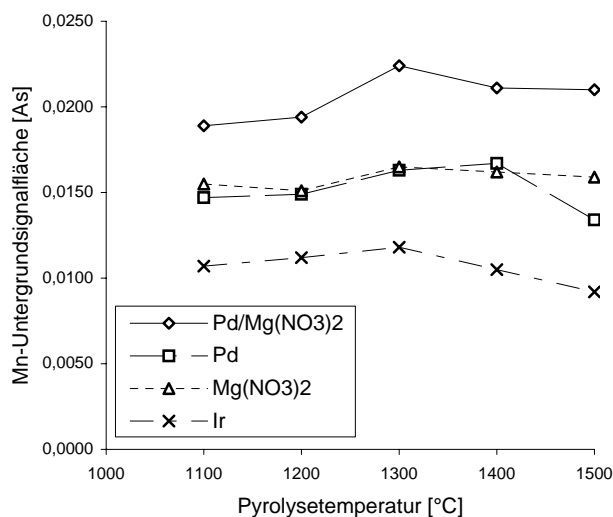


Abb. 5.8.18: Untergrundsignalfläche von Mn gegen Pyrolysetemperatur

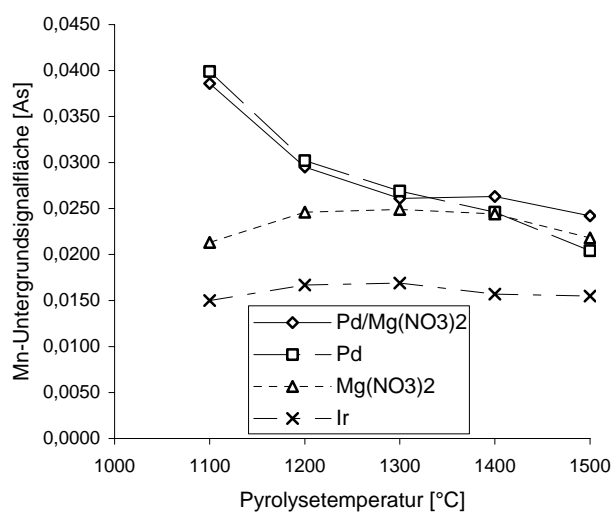


Abb. 5.8.44: Untergrundsignalfläche von Mn gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

5.8.2.2.4 Betrachtung des Co

Bei der Co-Bestimmung erweist sich der Zusatz von NaCl bei der Analytsignalflächenauswertung nicht als nachteilig. Für die Analytsignalhöhen werden jedoch leicht erniedrigte Werte erhalten. Die Einstellung einer niedrigen Pyrolysetemperatur von 1100 °C bedingt im Falle des Mg(NO₃)₂ eine fehlerhafte Untergrundkorrektur.

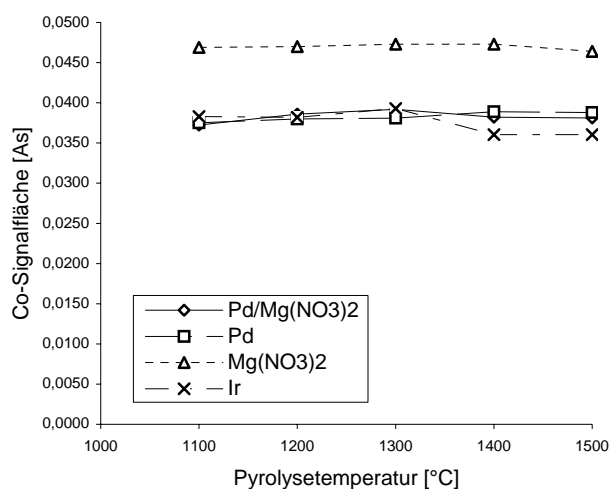


Abb. 5.8.19: Analytisch signalfäche von Co gegen Pyrolysetemperatur

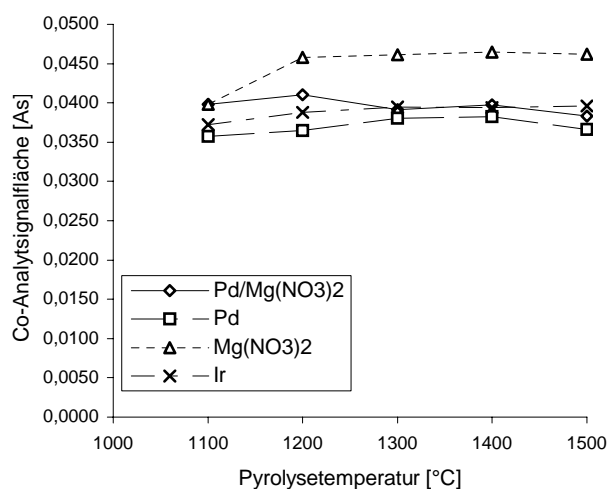


Abb. 5.8.45: Analytisch signalfäche von Co gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

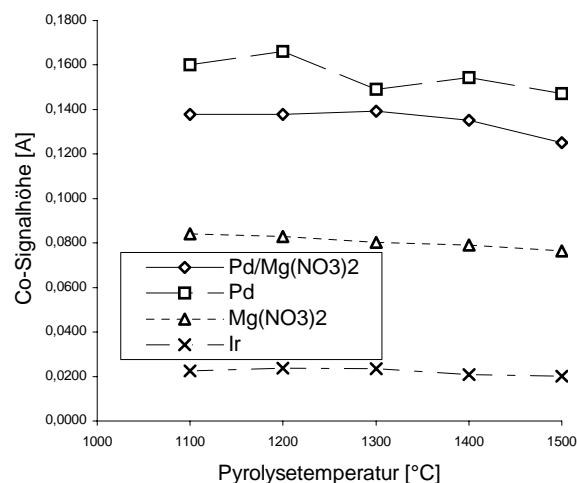


Abb. 5.8.20: Analytisch signalföhe von Co gegen Pyrolysetemperatur

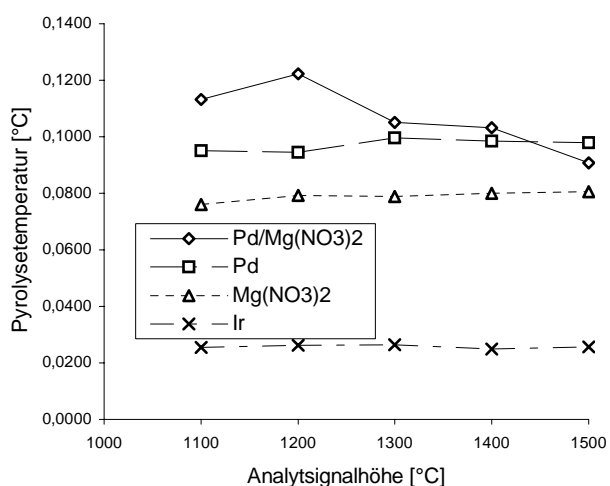


Abb. 5.8.46: Analytisch signalföhe von Co gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

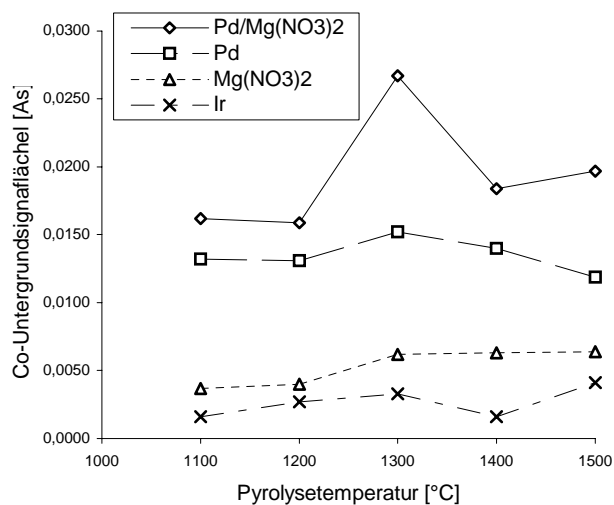


Abb. 5.8.21: Untergrundsignalfäche von Co gegen Pyrolysetemperatur

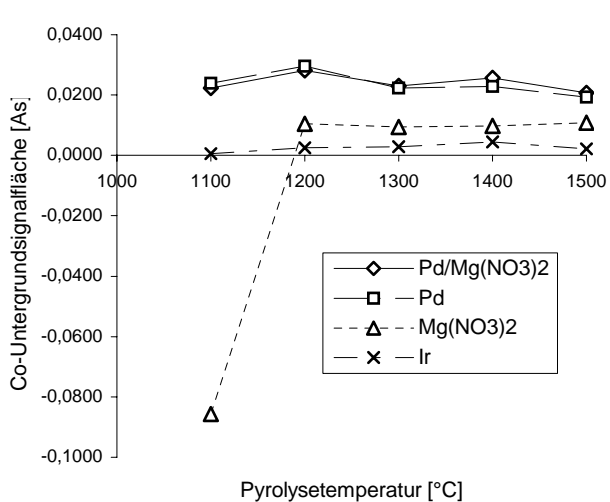


Abb. 5.8.47: Untergrundsignalfäche von Co gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

5.8.2.2.4 Betrachtung des Ni

Die bei der Betrachtung des Co gemachte Feststellung trifft für das Ni zum Teil zu. Ähnlich wie beim Cu führt die Konstellation „ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaCl}$ “ zu verbesserten Höhenwerten.

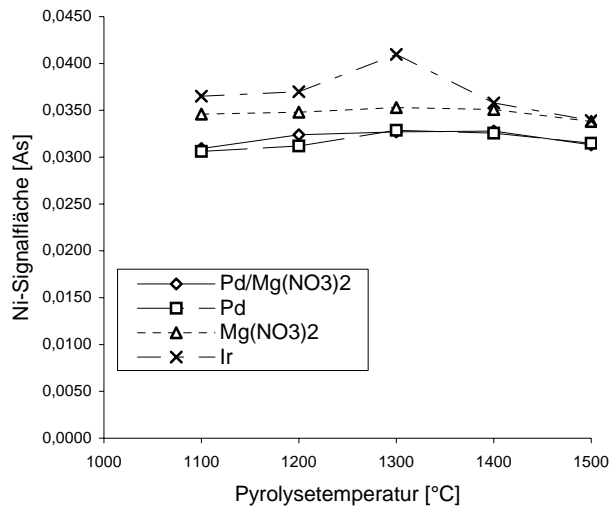


Abb. 5.8.22: Analytsignalfäche von Ni gegen Pyrolysetemperatur

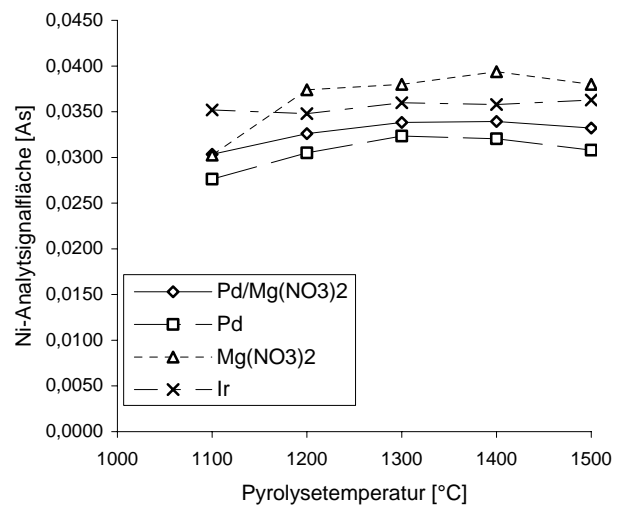


Abb. 5.8.48: Analytsignalfäche von Ni gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

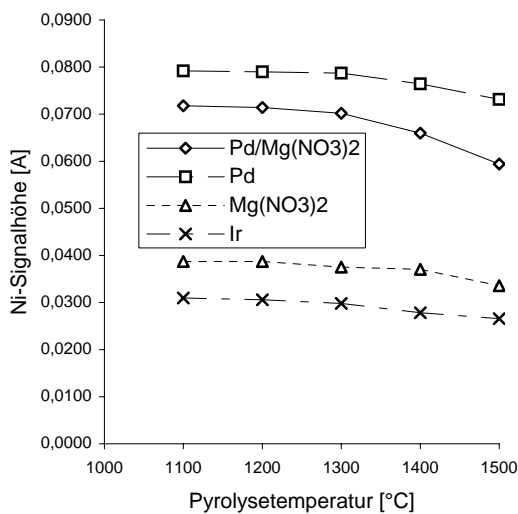


Abb. 5.8.23: Analytsignalthöhe von Ni gegen Pyrolysetemperatur

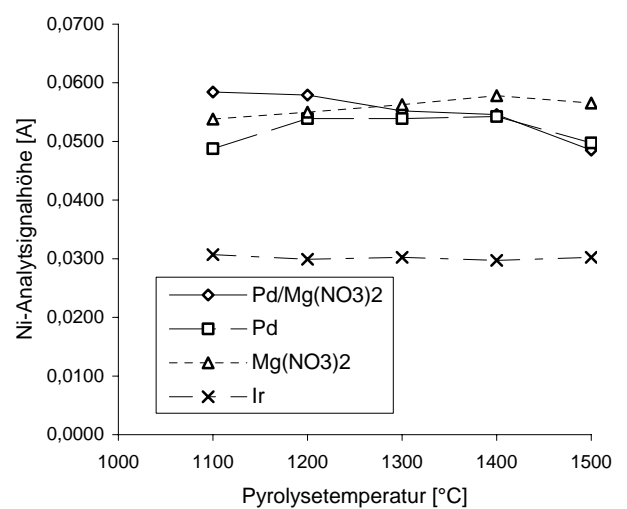


Abb. 5.8.49: Analytsignalthöhe von Ni gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

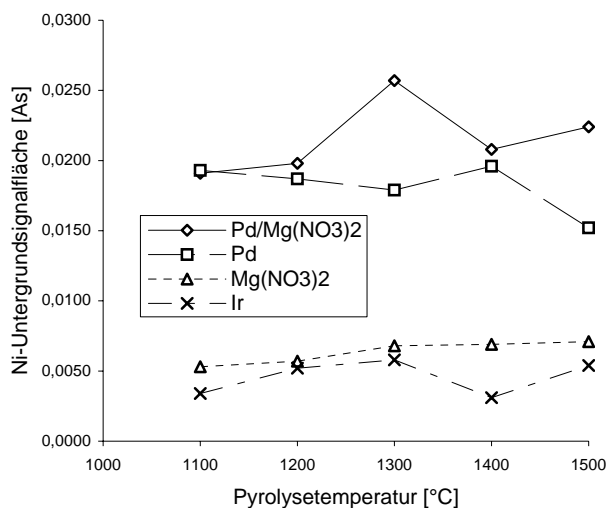


Abb. 5.8.24: Untergrundsignalfäche von Ni gegen Pyrolysetemperatur

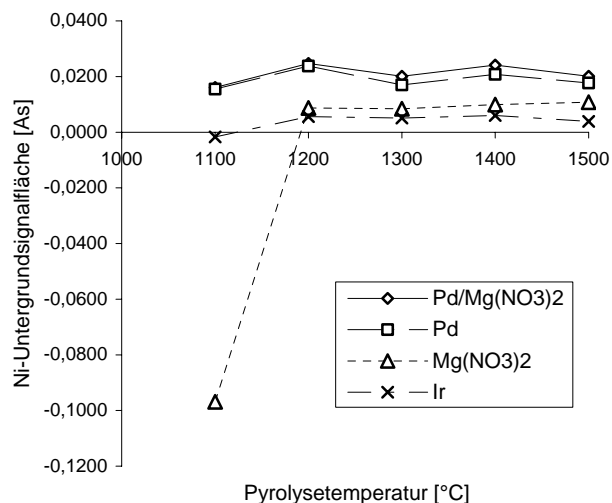


Abb. 5.8.50: Untergrundsignalfäche von Ni gegen Pyrolysetemperatur, Zusatz von NaCl

5.8.2.3 Darstellung der Messsignale

Die Anwesenheit von NaCl macht zweifellos die Einstellung einer Pyrolysetemperatur höher als 1200 °C erforderlich.

Ein ausgeprägtes Untergrundsignal, welches sich früher auszubilden beginnt als das Se-Absorptionssignal, deutet darauf hin, dass beispielsweise Mikrokristalle der Matrix während des Atomisierungsschrittes Analytatome ummanteln und deren Wechselwirkung mit der Strahlung verhindern. Auch verursacht eine plötzliche Matrixexpansion im Atomisierungsschritt eine Verringerung der Analytverweilzeit im Strahlengang. Anteile des NaCl, welche erst in der Endphase des Pyrolyseschrittes bzw. während der Nullpunkteinstellung kurz vor dem Atomisierungsschritt verdampfen (offenkundig bei der Pyrolysetemperatur von 1100 °C der Fall), führen bei den Elementen Se, Co und Ni (Abb. 5.8.51, 54, 55) jeweils zu einer fehlerhaften Untergrundkorrektur, wenn mit Mg(NO₃), Pd oder dem Mischmodifizierer Pd/Mg(NO₃)₂ gearbeitet wird. Dies ist an der Untergrundsignalkurve, welche auch negative Werte annimmt, erkennbar, auch wenn in vielen Fällen das Integral der Untergrundkurve einen positiven Wert hat. In den Fällen der Elemente Mn und Cu liegen keine spektralen Interferenzen durch das NaCl vor, welche Auswirkungen auf den Kurvenverlauf des Untergrundsignal hätten (Abb. 5.8.52, 53), da die Wellenlängen dieser Analyten mit 279,5 nm bzw. 324,8 nm an der Absorptionsgrenze des NaCl [207] oder weit oberhalb davon liegen. Ir dagegen führt bei keinem der betrachteten Analyten bei einer Pyrolysetemperatur von 1100 °C zu einer fehlerhaften Untergrundkorrektur. Offenbar findet keine NaCl-Verdampfung während des BOC-Schrittes statt. Auf den ersten Blick wäre eine katalytische Wirkung des Ir denkbar. Al-

lerdings stellt sich die Frage, warum diese in Gegenwart von Pd nicht zum Tragen kommt. Schlüssig scheint die Annahme, dass auch im Falle des Ir ein Großteil des NaCl während des Pyrolyseschrittes und noch vor Durchführung des BOC-Schrittes entfernt wird, während der verbliebene Rest unter dem Einfluss von Ir erst nach einer hinreichend langer Zeit nach Beginn des Atomisierungsschrittes freigesetzt wird.

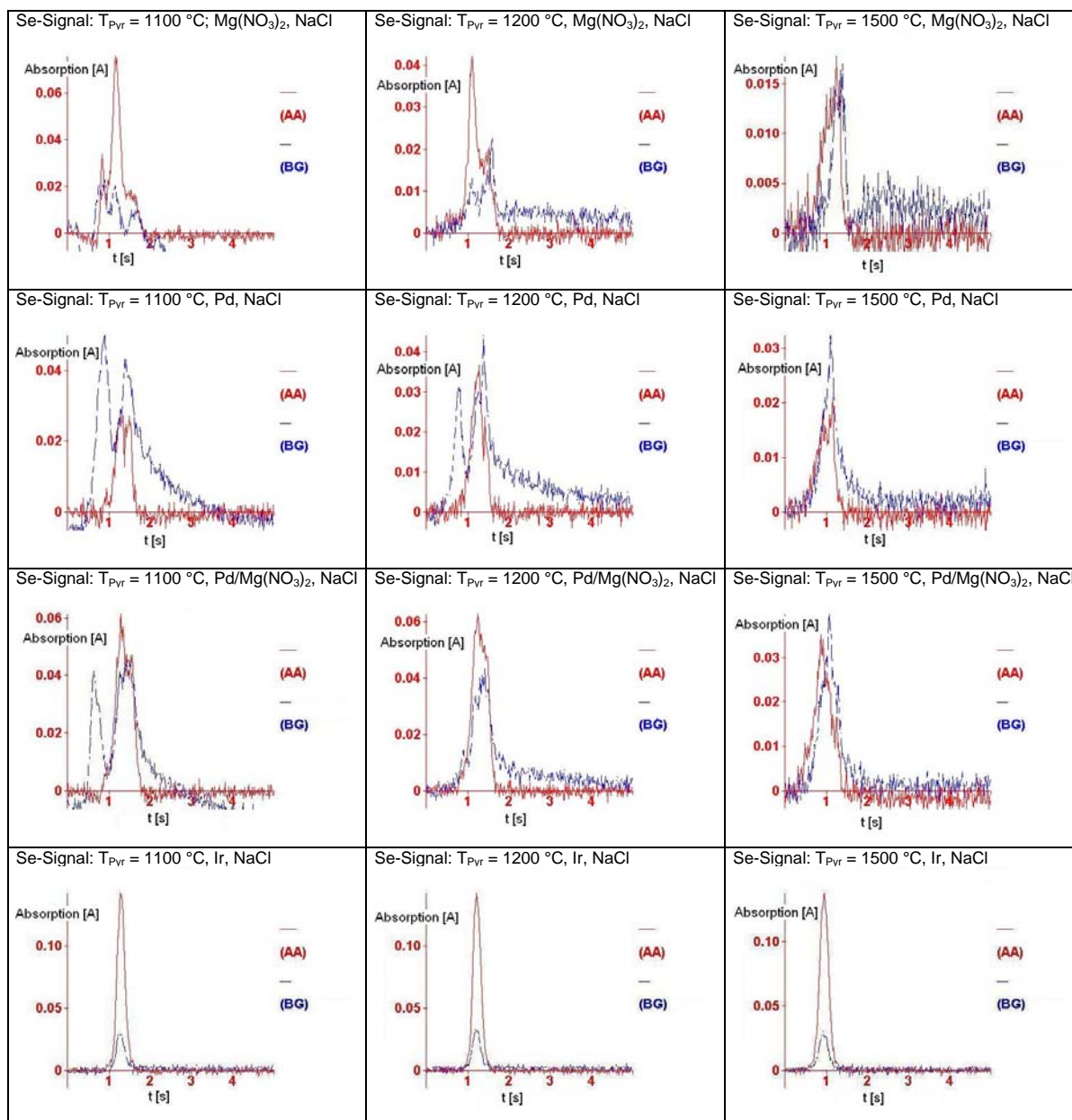


Abb. 5.8.51: Se-Signale in Gegenwart von NaCl

Tab. 5.8.8: Charakteristische Masse m_{char} von Se (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 45 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, $T_{\text{Pyr}} = 1300$ °C, $T_{\text{At}} = 1900$ °C, Spaltbreite = 2,0 nm); in Klammern: m_{char} ohne Zusatz von NaCl

T_{Pyr} [°C]	m_{char} , Pd [pg]	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Ir [pg]
1100	231 (78)	90 (74)	91 (69)	67 (57)
1200	159 (79)	77 (75)	125 (74)	66 (58)
1300	159 (79)	79 (76)	157 (88)	62 (57)
1400	183 (86)	87 (83)	240 (156)	62 (59)
1500	271 (133)	181 (151)	312 (534)	61 (61)

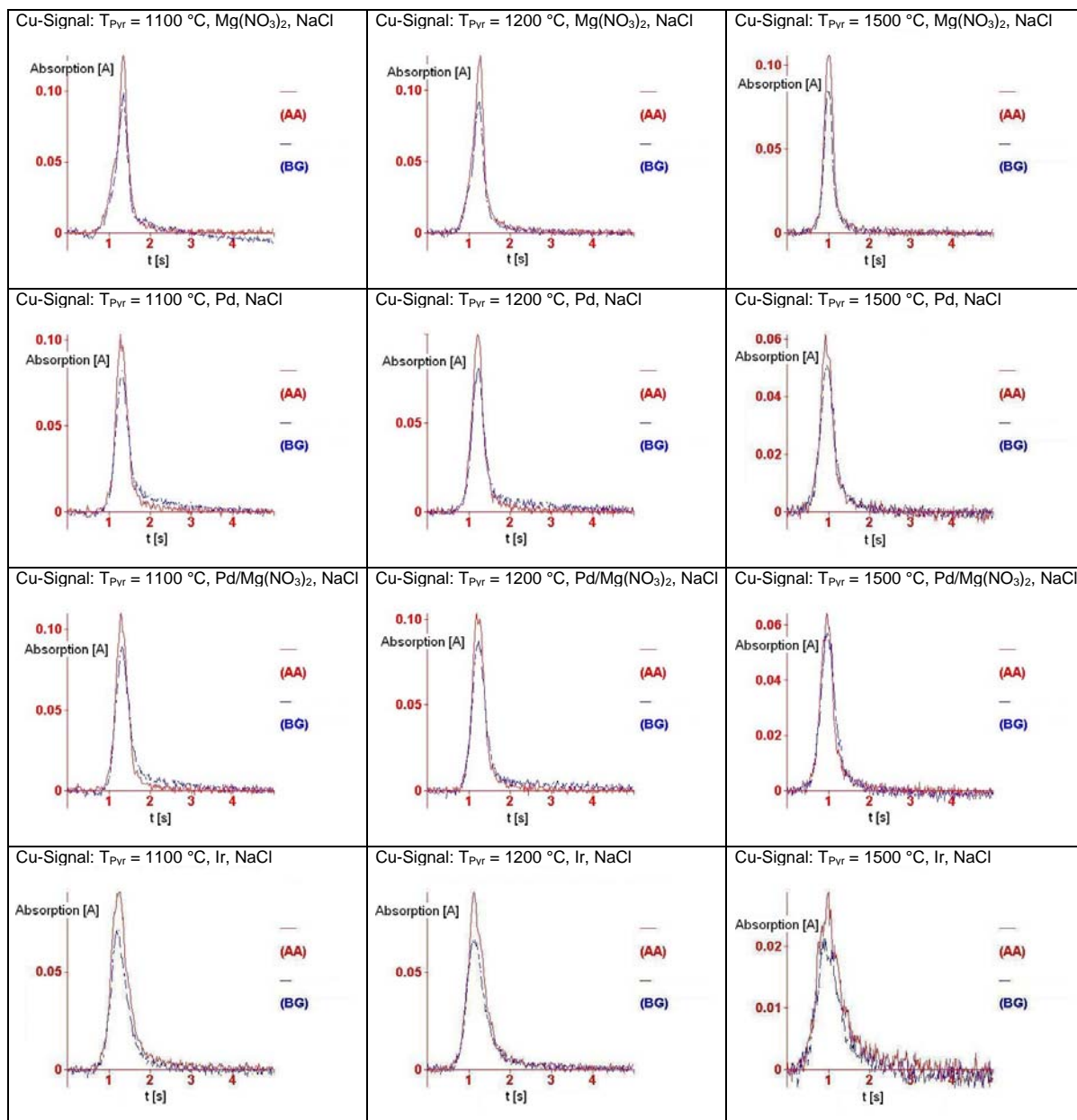


Abb. 5.8.52: Cu-Signale in Gegenwart von NaCl

Tab. 5.8.9: Charakteristische Masse m_{char} von Cu (m_{char} laut Hersteller im Einzelelementmodus: 17 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, $T_{\text{Pyr}} = 1200$ °C, $T_{\text{At}} = 1900$ °C, Spaltbreite = 0,7 nm); in Klammern: m_{char} ohne Zusatz von NaCl

T_{Pyr} [°C]	m_{char} , Pd [pg]	m_{char} , Pd/Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Mg(NO ₃) ₂ [pg]	m_{char} , Ir [pg]
1100	28 (27)	26 (27)	23 (31)	22 (21)
1200	28 (26)	26 (27)	23 (32)	22 (22)
1300	28 (26)	26 (26)	24 (36)	23 (23)
1400	29 (28)	28 (29)	28 (50)	31 (28)
1500	44 (43)	44 (42)	33 (110)	62 (62)

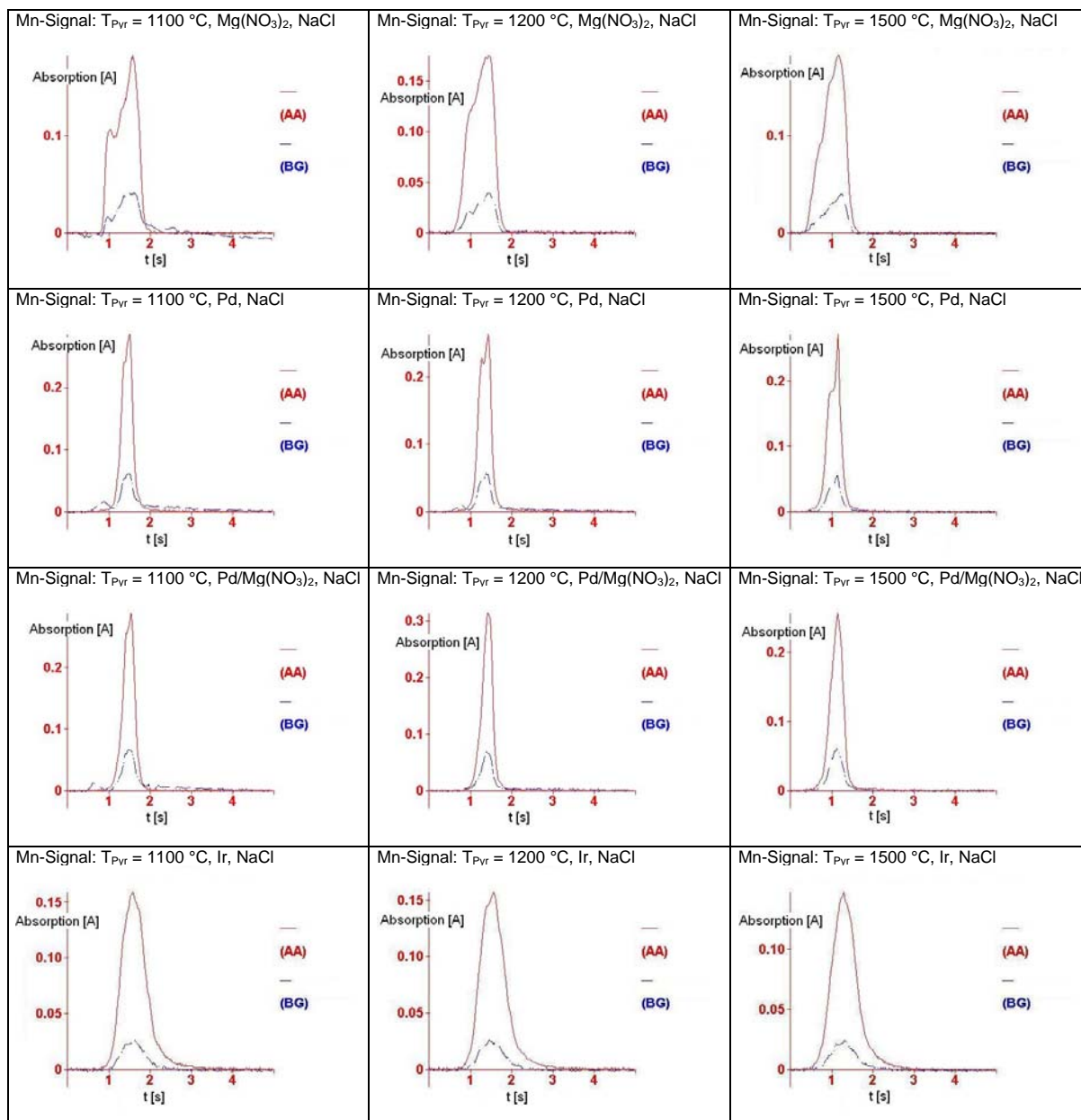


Abb. 5.8.53: Mn-Signale in Gegenwart von NaCl

Tab. 5.8.10: Charakteristische Masse m_{char} von Mn (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 6,3 pg in Gegenwart von Pd/Mg(NO₃)₂, $T_{\text{Pyr}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{At}} = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, Spaltbreite = 0,2 nm); in Klammern: m_{char} ohne Zusatz von NaCl

$T_{\text{Pyr}}\text{ [}^{\circ}\text{C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	7,6 (7,6)	7,0 (7,5)	5,6 (5,7)	5,8 (5,8)
1200	7,7 (7,5)	7,0 (7,5)	5,3 (5,7)	5,8 (5,9)
1300	7,5 (7,4)	7,1 (7,1)	5,2 (5,6)	5,7 (5,8)
1400	7,5 (7,5)	7,1 (7,5)	5,2 (5,5)	5,8 (6,3)
1500	8,1 (7,6)	7,5 (7,6)	5,5 (5,6)	6,2 (6,8)

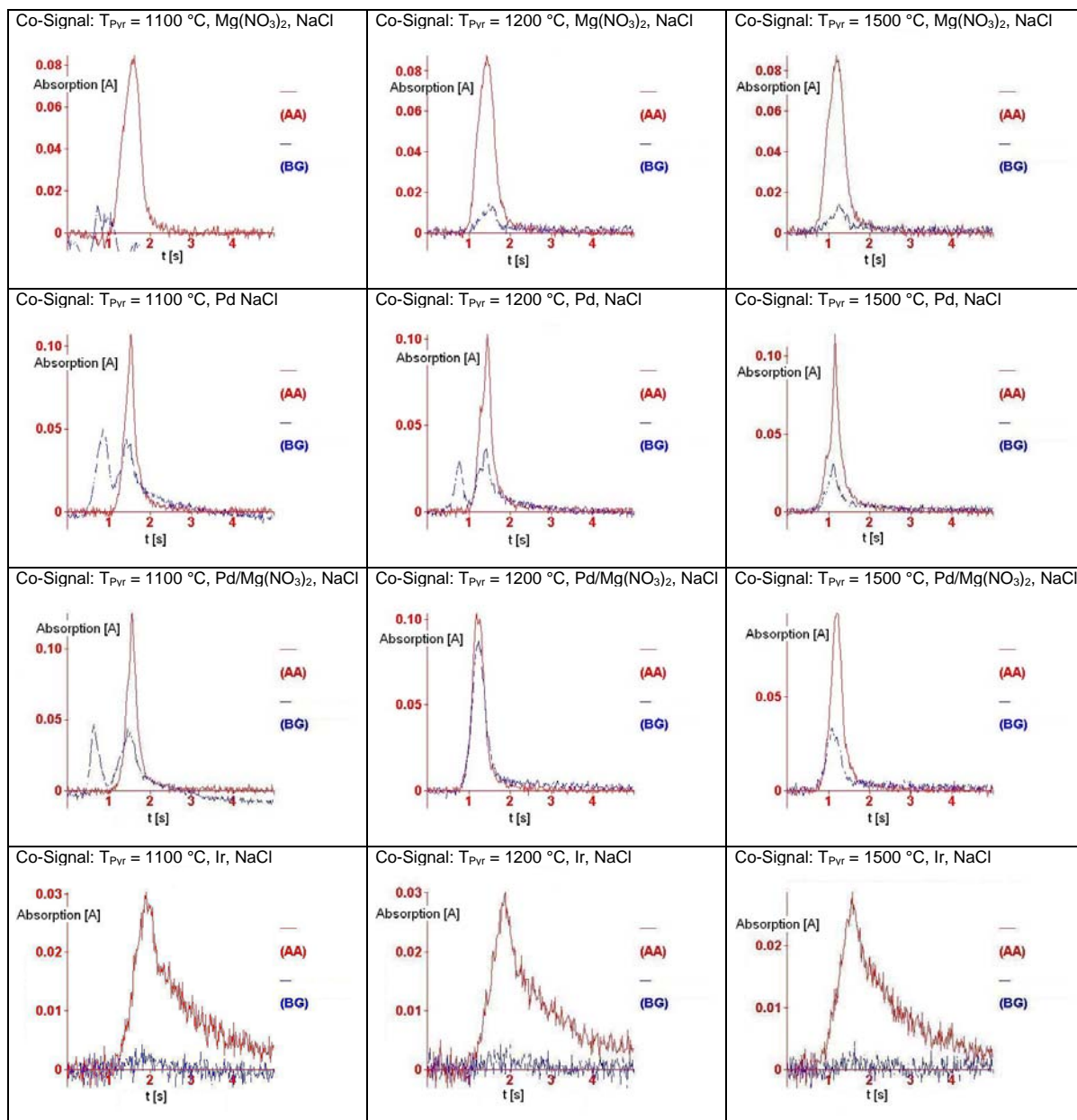


Abb. 5.8.54: Co-Signale in Gegenwart von NaCl

Tab. 5.8.11: Charakteristische Masse m_{char} von Co (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 17 pg in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{Pyr}} = 1400\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 1900\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,2 nm); in Klammern: m_{char} ohne Zusatz von NaCl

$T_{\text{Pyr}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	31(29)	28 (30)	28 (23)	30 (29)
1200	30 (29)	27 (28)	24 (23)	28 (29)
1300	29 (29)	28 (28)	24 (23)	28 (28)
1400	29 (28)	28 (29)	24 (23)	28 (31)
1500	30 (28)	29 (29)	24 (24)	28 (31)

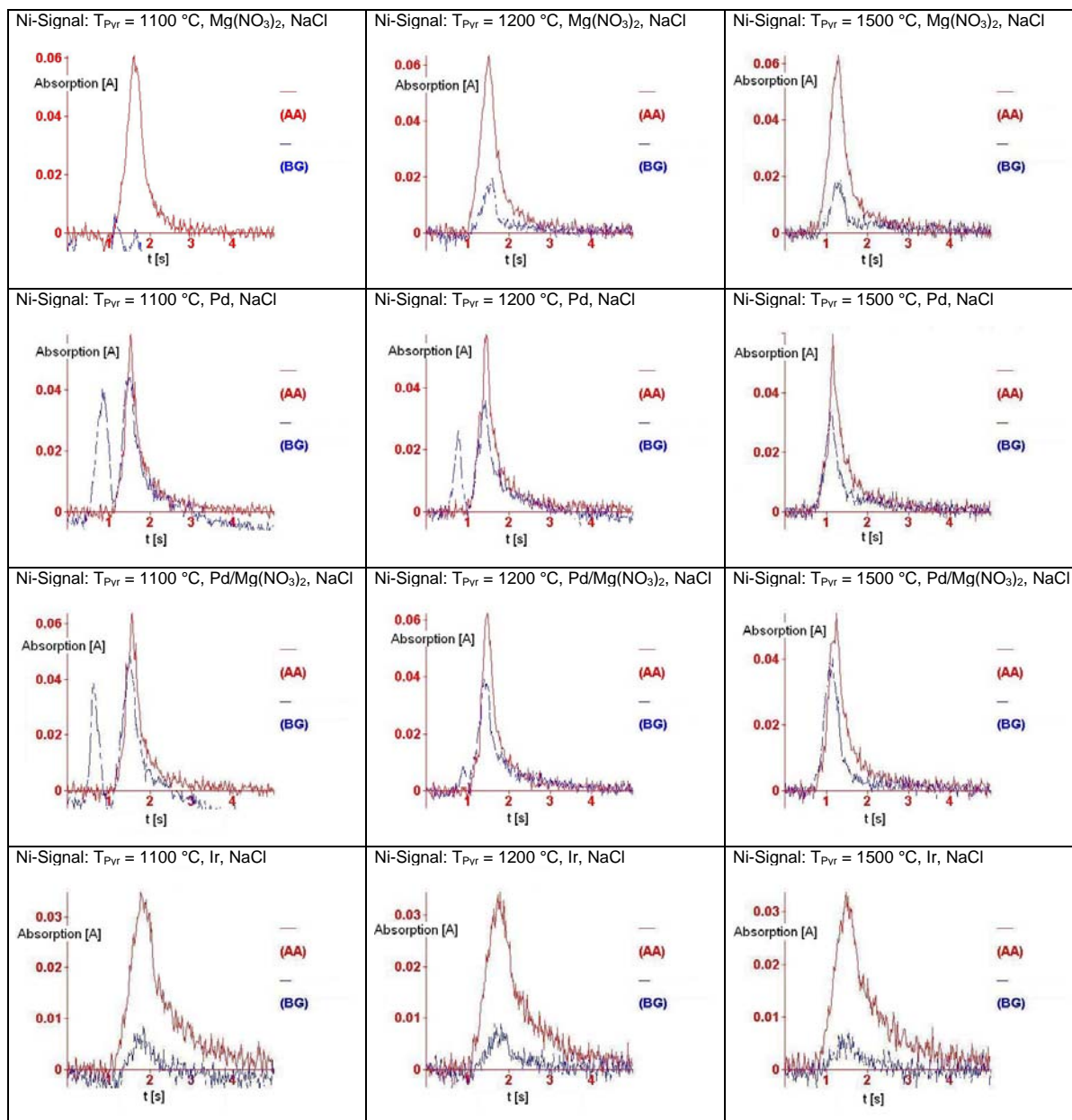


Abb. 5.8.55: Ni-Signale in Gegenwart von NaCl

Tab. 5.8.12: Charakteristische Masse m_{char} von Ni (m_{char} laut Hersteller im Einzelementmodus: 20 pg, ohne Modifizierer, $T_{\text{Pyr}} = 1100\text{ °C}$, $T_{\text{At}} = 2300\text{ °C}$, Spaltbreite = 0,2 nm); in Klammern: m_{char} ohne Zusatz von NaCl

$T_{\text{Pyr}}\text{ [°C]}$	$m_{\text{char, Pd}}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Pd/Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Mg(NO}_3)_2}\text{ [pg]}$	$m_{\text{char, Ir}}\text{ [pg]}$
1100	40 (36)	36 (36)	36 (32)	31 (30)
1200	36 (35)	34 (34)	29 (32)	32 (30)
1300	34 (33)	33 (34)	29 (31)	31 (27)
1400	34 (34)	32 (34)	28 (31)	31 (31)
1500	36 (35)	33 (35)	29 (33)	30 (32)

5.8.2.4 Zweites Ergebnis

In Gegenwart von NaCl zeigt sich der Mischmodifizierer Pd/Mg(NO₃)₂ als Mittel der Wahl. Er ermöglicht die Einstellung einer Pyrolysetemperatur von maximal 1400 °C. Pd allein erweist sich für diesen Elementsatz unter dem Einfluss von NaCl aufgrund der für Se erhaltenen schlechten Ergebnisse als nicht geeignet. Bei Einsatz von Pd/Mg(NO₃)₂ bedarf es einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C oder höher, damit der negative Einfluss des NaCl nicht zum Tragen kommt. Die Messungen in Gegenwart von Ir sind zwar nicht von Problemen bei der Untergrundkorrektur begleitet; allerdings sind auch hier die Signale der Elemente Cu, Mn, Co und Ni verbreitert. Wie in den im Abschnitt 1.1 beschriebenen Messungen klingen die Signale der beiden letztgenannten Analyte selbst bei einer Ablesezeit von 5 s nicht vollständig ab.

5.9 Der Elementsatz V, Cu, Mn, Co, Ni

Als Letztes soll die Simultanbestimmung von V, Cu, Mn, Co, Ni in Urinreferenzmaterial betrachtet werden. Das Hauptaugenmerk gilt zum einen dem Element V mit seiner Eigenschaft als Carbiddbildner, zum anderen der Kalibration gegen wässrige Lösungen. Bei der Additionsmethode beträgt die Anzahl der Kalibrationspunkte 4 (Erstellung dreier Kurven), bei der Kalibration gegen wässrige Lösungen 5. Jeder Messpunkt ist der Mittelwert aus drei Einzelmessungen.

Tab. 5.9.1: Elementsatz V, Cu, Mn, Co, Ni: Analytkonzentrationen der Fünfelementlösung sowie Charakterisierung der Strahlungsquellen

Element	c [µg/l]	Strahlungsquelle			
		Typ	λ [nm]	I [mA]	Int. [counts]
V	30	HKL	318,4	40	385
Cu	30	2-El-HKL	324,8	20	571
Mn	12,5		279,5		
Co	12,5	EDL	242,5	30	297
Ni	30	HKL	232,0	25	401

Tab. 5.9.2: Elementsatz V, Cu, Mn, Co, Ni: Gang des Temperaturprogramms (Simultanbestimmung)

Schritt	T [°C]	t _{Aufheiz} [s]	t _{Halte} [s]	v [ml/min.]
Trocknung 1	110	1	30	250
Trocknung 2	130	15	30	250
Pyrolyse 1	500	30	20	250
Pyrolyse 2	1500	10	20	250
Abkühlung	700	10	25	250
Atomisierung	2100	0	5	0
Reinigung	2450	1	3	250

Tab. 5.9.3: Elementsatz V, Cu, Mn, Co, Ni: „Bekannte“ Analytgehalte an den jeweiligen Messpunkten

Element	V	Cu	Mn	Co	Ni
Konz., Messpunkt 1 [µg/l]	0	0	0	0	0
Konz., Messpunkt 2 [µg/l]	6	6	2,5	2,5	6
Konz., Messpunkt 3 [µg/l]	12	12	5,0	5,0	12
Konz., Messpunkt 4 [µg/l]	18	18	7,5	7,5	18
Konz., Messpunkt 5 [µg/l]	24	24	10	10	24

Tab. 5.6.8: Elementsatz V, Cu, Mn, Co, Ni: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial. Gesamtergebnis

Analyt	Gehalt, gegen wässr. Lösungen [µg/l]	Gehalt, Standardaddition [µg/l]	Referenzwert [µg/l]
Cu	23,6 (±0,8)	26,2 (±1,0)	28,0
Mn	12,2 (±0,6)	12,9 (±0,9)	13,0
Co	9,3 (±0,2)	9,3 (±0,5)	10
Ni	41,1 (±0,2)	38,8 (±2,5)	40
V	35,9 (±3)	24,9 (±1)	25

Bei der Urinanalyse bezüglich V zeigt sich beim Vergleich zwischen der Addition und der Kalibration gegen wässrige Lösungen, dass die Steigung der nach dem erstgenannten Verfahren erhaltenen Kurve signifikant größer ist als die der zweiten. Offensichtlich dienen Bestandteile der Urinmatrix in einer Weise, indem sie Bildung stabiler Carbide zwischen V und der Plattformoberfläche teilweise unterdrückt. Bei Anwendung des vorliegenden Temperaturprogrammes ist zumindest die Bestimmung der Elemente Mn, Co, Cu und Ni über die Kalibration entsprechender wässriger Lösungen möglich.

6 Zusammenfassung

Die Direktbestimmung von As und Sb in Urin - im vorliegenden Fall als As-Einzelelement und simultane As-Sb-Zweielementbestimmung durchgeführt - führt, auch nach vorangegangener Verdünnung, zu unbefriedigenden Ergebnissen. Genauigkeit und Präzision sind zu schlecht, als dass diese Vorgehensweise Eingang in die Routineanalytik finden könnte. Die Kombination von As und Sb mit anderen Elementen für deren Bestimmung in einer Matrix wie Urin scheidet damit aus. Es ist eine Matrixabtrennung im Rahmen einer Probenvorbereitung erforderlich. Der Umstand, dass As im Einzelelementmodus gemessen wurde, zeigt, dass schon die Elementchemie auch unter Einhaltung der SPTF-Bedingungen ein Grund für das Scheitern einer Direktbestimmung sein kann. Dies gilt erst recht für die simultane Bestimmung von Elementen, die sich in ihrem Verhalten zwar sehr ähnlich sind, deren Chemie aber besondere Anforderungen für ihre Bestimmung stellt, mitunter ausgedehnte Probenvorbereitungsschritte. Trotz Einsatz des vom Hersteller empfohlenen chemischen Modifizierers und Einstellung einer Pyrolysetemperatur oberhalb 1100 °C führt die Gegenwart einer großen Urinmatrix ($V_{\text{Urin}} = 5 \mu\text{l}$, ohne vorherige Verdünnung) zu einer Signaldepression, erkennbar an den bei der Analyse erhaltenen Werten für den As- bzw. Sb-Gehalt, welche weit unterhalb der vom Hersteller des Urinreferenzmaterials angegebenen liegen, gleich welchem Auswertemodus man sich bedient. Wird die Urinlösung im Rahmen einer Probenvorbereitung im Verhältnis 1:9 verdünnt, so erhält man sowohl für die Analytsignalfäche als auch –höhe höhere Werte, was eine Folge des geringeren Matrixeintrages ist. Allerdings sind die Richtigkeit und in einigen Fällen auch die Präzision inakzeptabel. Die Robustheit ist für die Kalibration, durchgeführt mit matrixfreien wässrigen Lösungen gegeben, nicht jedoch bei der Untersuchung der verdünnten Urinlösung. Dies gilt auch für das Element Sb, welches in einigen Fällen mit As simultan bestimmt wird. Es folgt, dass bei der Direktbestimmung von As und Sb in Urin eine vorherige Verdünnung - diese beträgt im vorliegenden Fall 1:9 – nicht ausreichend ist, sondern eine weitgehend vollständige Matrixabtrennung, auch in Verbindung mit einer Analytanreicherung, vonnöten ist. Weiterhin wird eine Kombination dieser Elemente mit anderen (welche ebenfalls bei hohen Pyrolysetemperaturen bestimmt werden) bei deren Direktbestimmung in Urin nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen.

Im Allgemeinen können zwei Gruppen simultan bestimmbarer Elemente erstellt werden. Die Erste setzt sich aus Analyten zusammen, welche im hohen Maße vor Verdampfung der schwerflüchtigen Matrix freigesetzt und erfasst werden. Diese Elemente zeichnet aus, dass sie

einer vergleichsweise niedrigen Atomisierungstemperatur für die Analytfreisetzung bedürfen. Cd, Tl, Bi und Pb bilden eine Gruppe, dessen Elementen diese Eigenschaft aufweisen.

Eine niedrige Pyrolysetemperatur in Verbindung mit einer niedrigen Atomisierungstemperatur gestattet unter Anwendung des Additionsverfahrens zumindest die Simultanbestimmung von Cd, Pb und Tl. Für Bi werden Minderbefunde erhalten. Wollte man eine Matrix wie Urin oder NaCl im Allgemeinen im Verlaufe der Pyrolyse entfernen, müsste eine Pyrolysetemperatur oberhalb von 1000 °C einstellen. Damit gehen allerdings Verdampfungsverluste der Analyte einher. Aus diesem Grund ist die Einstellung einer niedrigen Pyrolysetemperatur erforderlich, wodurch ein Teil der Matrix den Pyrolyseschritt überdauert. Findet im darauffolgenden Atomisierungsschritt die Analytfreisetzung bei „niedrigen“ Temperaturen ($T_{At} \leq 1800$ °C) statt, so wird eine Matrixexpulsion, verbunden mit Problemen bei der Datenerfassung und/oder Analytverlusten, unterbunden. Dies bedeutet, dass z. B. eine simultane Direktbestimmung von Cd und V (Ni) in Urin nicht möglich wäre. Dagegen konnte gezeigt werden, dass die Simultanbestimmung von V, Cu, Mn, Co und Ni in Urin möglich ist, auch wenn hierbei eine Kalibration gegen wässrige Lösungen zu einem Mehrbefund an V führt, so dass die Additionsverfahren vonnöten ist. Für Cu, Mn, Co und Ni sind die bei der Kalibration gegen wässrige Lösungen erhaltenen Ergebnisse akzeptabel. Die simultane Direktbestimmung der Elemente Cu, Mn, Al, Cr und Ni in Urin (Additionsverfahren) gelingt ebenfalls, trotz des hinsichtlich seines Chemismus als problematisch eingestuften Al. Eine hohe Pyrolysetemperatur von 1200 °C führt zu einer Eliminierung der Matrix, auch ohne Zugabe eines chemischen Modifizierers.

Wenn der Einsatz chemischer Modifizierer erforderlich erscheint, so ist Pd/Mg(NO₃)₂ zu bevorzugen, da dieses die Kombinationsmöglichkeiten bei der Simultanbestimmung erhöht. Zweifellos hat Ir als Permanentmodifizierer seine Vorzüge; in Einzelfällen erweist es sich gar als überlegen. Dies trifft z. B. für die Bestimmung des Elementes Se zu. Allerdings gilt es bei der simultanen Multielementbestimmung, dass allen in der Gruppe enthaltenen Elementen Rechnung getragen wird. Im Falle des Permanentmodifizierers Ir werden manche Elemente angemessenen stabilisiert, während andere überstabilisiert und damit der Messung entzogen werden, gezeigt bei der Simultanbestimmung von Mn, Cu, Al, Cr und Ni.

Wenn es gelingt, wie in dieser Arbeit in mehreren Fällen gezeigt, durch Auswahl geeigneter Analysebedingungen die zertifizierten Analysenwerte der Probe zu erreichen, wirken sich die Vorteile der simultanen Multielementbestimmung mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie aus. Man erreicht einen höheren Probendurchsatz, spart Reagenzien ein und kommt mit einem kleineren Probenvolumen aus.

7 Ausblick

Es ist zutreffend, dass in den letzten Jahren massenspektrometrische Verfahren eine große Dynamik erfahren haben, auch im Hinblick auf die Multielementbestimmung. Die Multielementbestimmung mittels Graphitofen-AAS hat ihre Grenzen. Seien sie nun technisch bedingt durch

- die Einschränkung bezüglich der Elementkombination aufgrund von Linieninterferenzen,
- die Obergrenze von maximal sechs simultan bestimmbaren Elementen

oder durch die Einschränkung der Elementkombinationsmöglichkeiten aufgrund der stark variierenden Eigenschaften der Elemente und dem Fehlen geeigneter Kompromissbedingungen, welche allen in der Gruppe vertretenen Elementen gerecht werden können, insbesondere bei Proben mit komplexer Matrix.

Bedeutet dies, dass die Multielement-GF-AAS keine Zukunft haben könnte?

Diese Frage muss trotz allem verneint werden.

Jedes Verfahren hat seine Schwächen. Es gilt, dessen Stärken im Hinblick auf die Aufgabenstellung auszuloten.

Die in dieser Arbeit erzielten (Teil)erfolge sowie die „von Haus aus“ vorliegenden Vorteile der AAS in den niedrigeren Anschaffungs- und Betriebskosten geben der Existenz der Multielement-GF-AAS im Analyselabor trotz ihrer Grenzen ihre Berechtigung.

8 Literatur

- [1] DYBCZYŃSKI, R.: Consideration on the accuracy of determination of some essential and / or toxic trace elements in biological materials. In: *Chem. Anal.* 47 (2002), S. 325-333
- [2] FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G.; KRAUS, B.: The simultaneous determination of various elements at ultratrace levels in ultrapure acids and photoresist stripper solution. In: *At. Spectrosc.* 19 (1998), S. 1-5
- [3] SCHRAMEL, P.: Moderne Verfahren der Spurenelement- und Speziesanalytik. In: *Management und Krankenhaus* (1998), S. 42, 43
- [4] PATRIARCA, M.; MENDITTO, A.; DI FELICE, G.; PETRUCCI, F.; CAROLI, S.; MERLI, M.; VALENTE, C.: Recent developments in trace element analysis in the prevention, diagnosis, and treatment of diseases. In: *Microchem. J.* 59 (1998), S. 194-202
- [5] SAVORY, J.; HERMAN, M. M.: Advances in instrumental methods for the measurement and speciation of trace elements. In: *Ann. Clin. Lab. Sci.* 29 (1999), S. 118-126
- [6] BÖCKER, J.: *Spektroskopie*. S. 340-344; S. 345-346. Vogel Buchverlag, Würzburg, 1997
- [7] NORMENAUSSCHUSS MATERIALPRÜFUNG: *Deutsche Norm DIN 51401-1*. Deutsches Institut für Normung eV. Beuth-Verlag, Berlin, 1992
- [8] ALKEMADE, C. T. J.; MILATZ, J. M. W.: Double-beam method of spectral selection with flames. In: *Appl. Sc. Res.* 4 B (1955), S. 288-299
- [9] WALSH, A.: The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. In: *Spectrochim. Acta* 7 (1955), S. 108-117
- [10] L'VOV, B. V.: The analytical use of atomic absorption spectra. In: *Spectrochim. Acta* 17 (1961), S. 761-770
- [11] MASSMANN, H.: The comparison of atomic absorption and atomic fluorescence in the graphite cuvette. In: *Spectrochim. Acta Part B* 23 (1968), S. 215-226
- [12] LAJUNEN, L. H. J.: *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. S. 72-85. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992
- [13] HUTH, R.; PORTALA, F.; SHUTTLE, I.: Praktische Erfahrungen mit einem transversal geheizten Graphitrohrföfen und longitudinaler Zeemaneffekt-Untergrundkorrektur. In: WELZ, B. (Hrsg.): *6. Colloquium Atom-spektrometrische Spurenanalytik*. S. 151-157. Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1991
- [14] HADGU, N.; FRECH, W.: Performance of side-heated graphite atomizers in atomic absorption spectrometry using tubes with end caps. In: *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994), S. 445-457

- [15] LOWE, R. M.; SULLIVAN, J. V.: Developments in light sources and detectors for atomic absorption spectroscopy. In: *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999), S. 2031-2039
- [16] FARAH, K. S.; SNEDDON, J.: Development and applications of multielement graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *Appl. Spectrosc. Rev.* 30-4 (1995), S. 351-371
- [17] GILMUTDINOV, A. K.; RADZIUK, B.; SPERLING, M.; WELZ, B.; NAGULIN, K. Y.: Spatial distribution of radiant intensity from primary sources for atomic absorption spectrometry. Part I: Hollow cathode lamps. In: *Appl. Spectrosc.* 49 (1995), S. 413-424
- [18] GILMUTDINOV, A. K.; RADZIUK, B.; SPERLING, M.; WELZ, B.; NAGULIN, K. Y.: Spatial distribution of radiant intensity from primary sources for atomic absorption spectrometry. Part II: Electrodeless discharge lamps. In: *Appl. Spectrosc.* 50 (1996), S. 483-497
- [19] WELZ, B.; SPERLING, M.: *Atomspektrometrie*. 4. Auflage. S. 109-116. Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [20] WELZ, B.; SPERLING, M.: *Atomspektrometrie*. 4. Auflage. S. 144-152. Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [21] BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.: Optische Spektrometer und ihre Detektoren – oder bekommt jeder Detektor das Spektrometer, das er verdient? In: WELZ, B. (Hrsg.): *CANAS'95 Colloquium Analytische Atomspektroskopie*. S. 1-15. Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1996
- [22] LAJUNEN, L. H. J.: *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. S. 101-108. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992
- [23] ROSSI, G.: From L'vov's graphite furnace to background correction by means of the Zeeman effect: General considerations. S. 3-46. In: MINOIA, C.; CAROLI, S. (Hrsg.): *Application of zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry in the chemical laboratory and toxicology*. Pergamon Press, Oxford, 1992
- [24] EDIGER, R. D.: Atomic absorption analysis with graphite furnace using matrix modification. In: *At. Absorp. Newsl.* 13 (1974), S. 123-130
- [25] TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; MANDJUKOV, P. B.: Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Rev.* 13 (1990), S. 225-274
- [26] TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; LAMPUGNANI, L.; D'ULIVO, A.; GEORGIEVA, R.: Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. In: *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000), S. 473-490
- [27] WELZ, B.; SPERLING, M.: *Atomspektrometrie*. 4. Auflage. S. 44-50; S. 183-187. Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [28] KUB, H.-M.; TELGHEDER, U.: Eigenschaften und Herstellung von Graphiten für die AAS. In: *CLB Chemie in Labor und Biotechnik* 51 (2000), S. 416-420

- [29] L'VOV, B. V.; PELIEVA, L. A., SHARNAPOLSKI. In: *Zh. Prikl. Spektrosk.* 27 (1977), S.395-401. In: SCHLEMMER, G.: Graphite furnace AAS for complex samples: Detection limits, precision, long-term stability. In: *At. Spectrosc.* 17 (1996), S. 15-21
- [30] SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNRICK, G. R.: The stabilized temperature platform furnace. In: *At. Spectrosc.* 2 (1981), S. 137-145
- [31] MASSMANN, H.: In: *Z. Instrumentenk.* 71 (1963), S. 225. In: DEAN, J. A.; RAINS, T. C.: *Flame emission and atomic absorption spectrometry. Volume 2: Components and techniques*, S. 40-41. Marcel Dekker, New York, 1971
- [32] BUTLER, L. R. P.; STRASHEIM, A.: In: *Spectrochim. Acta* 21 (1965), S. 1207-1216. In: DEAN, J. A.; RAINS, T. C.: *Flame emission and atomic absorption spectrometry. Volume 2: Components and techniques*. S. 40-41. Marcel Dekker, New York, 1971
- [33] MAVRODINEANU, R.; HUGHES, R. C.: A multichannel spectrometer for simultaneous atomic absorption and flame emission analysis. In: *Appl. Opt.* 7 (1968), S. 1281-1285
- [34] SULLIVAN, J. V.; WALSH, A.: The isolation and detection of atomic resonance lines. In: *Appl. Opt.* 7 (1968), S. 1271-1280
- [35] JACKSON, K. W.; ALDOUS, K. M.; MITCHELL, D. G.: Simultaneous determination of trace wear metals in used lubricating oils by atomic absorption spectrometry using a silicon-target vidicon detector. In: *Appl. Spectrosc.* 28 (1974), S. 569-573
- [36] ALDOUS, K. M.; MITCHELL, D. G.; JACKSON, K. W.: Simultaneous determination of seven trace metals in potable water using a vidicon atomic absorption spectrometer. In: *Anal. Chem.* 47 (1975), S. 1034-1037
- [37] FELKEL, H. L.; PARDUE, H. L.: Design and evaluation of a random access vidicon-echelle spectrometer and application to multielement determinations by atomic absorption spectrometry. In: *Anal. Chem.* 49 (1977), S. 1112-1120
- [38] HORLICK, G.; CODDING, E.; LEUNG, S. T.: Automated direct current arc time studies using a computer-coupled photodiode array spectrometer. In: *Appl. Spectrosc.* 29 (1975), S. 48-52
- [39] HORLICK, G.; CODDING, E.: Simultaneous multielement and multiline atomic absorption analysis using a computer-coupled photodiode array spectrometer. In: *Appl. Spectrosc.* 29 (1975), S. 167-170
- [40] SALIN, E. D.; INGLE, J. D.: In: Design and performance of a time multiplex slit multielement flameless atomic absorption spectrometer. In: *Appl. Spectrosc.* 32 (1978), S. 579-584
- [41] SALIN, E. D.; INGLE, J. D.: Design and construction of a time multiplex multiple slit multielement flame atomic absorption spectrometer. In: *Anal. Chem.* 50 (1978), S. 1737-1744
- [42] SALIN, E. D.; INGLE, J. D.: Performance of a time multiplex multiple slit multielement flame atomic absorption spectrometer. In: *Anal. Chem.* 50 (1978), S. 1745-1752

- [43] LUNDBERG, E.; JOHANNSON, G.: Simultaneous determination of manganese, cobalt, and copper with a computer-controlled flameless atomic absorption spectrophotometer. In: *Anal. Chem.* 48 (1976), S. 1922-1926
- [44] ALDER, J. F.; ALGER, D.; SAMUEL, A. J.; WEST, T. S.: The design and development of a multichannel atomic absorption spectrometer for the simultaneous determination of trace elements in hair. In: *Anal. Chim. Acta* 87 (1976), S. 301-311
- [45] CHUANG, F. S.; NATUSCH, D. F. S.; O'KEEFE, K. R.: Evaluation of a self-scanned photodiode array spectrometer for flame atomic absorption measurements. In: *Anal. Chem.* 50 (1978), S. 525-530
- [46] ROSE jun., O. H.; HEINEMANN, W. R.; CARUSO, J. A.; FRICKE, F. L.: Modified oscillating mirror rapid scanning spectrometer as a detector for simultaneous multi-element determination. In: *Analyst* 113 (1978), S. 113-121
- [47] DEFRESE, J. D.; WALCZAK, K. M.; MALMSTADT, H. V.: Microcomputer-controlled monochromator accessory module for dual wavelength spectrochemical procedures. In: *Anal. Chem.* 50 (1978), S. 2042-2046
- [48] HARNLY, J. M.; O'HAYER, T. C.; GOLDEN, B.; WOLF, W. R.: Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometer. In: *Anal. Chem.* 51 (1979), S. 2007-2014
- [49] O'HAYER, T. C.: Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects. In: *Analyst* 109 (1984), S. 211-217
- [50] HARNLY, J.M.; MILLER-IHLI, N. J.; O'HAYER, T. C.: Simultaneous multi-element atomic-absorption spectrometry with graphite-furnace atomization. In: *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984), S. 305-320
- [51] LEWIS, S. A.; O'HAYER, T. C.; HARNLY, J. M.: Simultaneous multi-element analysis of microliter quantities of serum for copper, iron and zinc by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. In: *Anal. Chem.* 56 (1984), S. 1651-1654
- [52] LEWIS, S. A.; O'HAYER, T. C.; HARNLY, J. M.: Analysis of blood serum for essential metals by simultaneous multi-element atomic-absorption spectrometry with flame atomization. In: *Anal. Chem.* 56 (1984), S. 1066-1070
- [53] LEWIS, S. A.; O'HAYER, T. C.; HARNLY, J. M.: Determination of metals at the microgram-per-litre level in blood serum by simultaneous multi-element atomic-absorption spectrometry with graphite-furnace atomization. In: *Anal. Chem.* 57 (1985), S. 2-5
- [54] O'HAYER, T. C.; CARROLL, J.; NICHOL, R.; LITTLEJOHN, D.: Extended-range background correction in continuum-source atomic-absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988), S. 155-157
- [55] HARNLY, J. M.; SMITH, C. M. M.; WICHEMS, D. N.; IVALDI, J. C.; LUNDBERG, P. L.; RADZIUK, B.: Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997), S. 617-627

- [56] SCHUETZ, M.; Murphy, J.; Fields, R. E.; Harnly, J. M.: Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device. In: *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000), S. 1895-1912
- [57] JONES, B. T.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D.: Continuum source atomic absorption spectrometry in a graphite furnace with photodiode array detection. In: *Anal. Chem.* 61 (1989), S. 1670-1674
- [58] JONES, B. T.; SMITH, B. W.; MIGNARDI, M. A.; WINEFORDNER, J. D.: High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry in an air-acetylene flame with photodiode array detection. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 4 (1989), S. 647-651
- [59] FERNANDO, R.; CALLOWAY, C. P.; JONES, B. T.: Continuum source atomic-absorption spectrometry in an air-acetylene flame with improved detection limits. In: *Anal. Chem.* 64 (1992), S. 1556-1560
- [60] SECKLER, M.; DUNGS, K.: Mehrelementbestimmung in der Atomabsorptionsspektrometrie. In: WELZ, B. (Hrsg.): *CAS 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*. S. 145-153. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1989
- [61] YASUDA, K.; OKUMOTO, T.; YONETANI, A.; YAMADA, H.; OHISHI, K.: Possibility of development of multichannels atomic absorption spectrometry – Expansion of dynamic range in working curve and optimization to atomization for multi-elements. In: WELZ, B. (Hrsg.): *CAS 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*. S. 133-143. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1989
- [62] NAKAMURA, S.; KUBOTA, M.: Single-channel time-divided simultaneous multi-element atomic-absorption spectrometry using as electrothermal atomizer. In: *Analyst* 115 (1990), S. 283-286
- [63] TONG, S. L.; CHIN, K. S.: Simultaneous multielement graphite furnace atomic absorption measurements using a photodiodearray-detector. In: *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1993), S. 459-467
- [64] EDEL, H.; QUICK, L.; CAMMANN, K.: Frequency-modulated simultaneous multielement atomic absorption spectrometry using electrothermal atomizer and deuterium background correction. In: *Fres. J. Anal. Chem.* 351 (1995), S. 479-483
- [65] EDEL, H.; QUICK, L.; CAMMANN, K.: Simultaneous multielement determination in complex matrices using frequency-modulated electrothermal atomic-absorption spectrometry. In: *Anal. Chim. Acta* 310 (1995), S. 181-187
- [66] KITAGAWA, K.; SHIMAZAKI, Y.: A simultaneous multielement atomic absorption spectrometer with an inverse polychromator and fast Fourier transformation. In: *Anal. Scs.* 5 (1993), S. 663-669
- [67] OHLS, K. L.; FLOCK, J.; LOEPP, H.: Application of modulated Grimm-type glow discharge plasma as primary light source for simultaneous reading atomic absorption spectrometry. In: *Fres. Z. Anal. Chem.* 332 (1988), S. 456-463

- [68] GOLLOCH, A.: Beitrag in: *Proceedings 41st Chemical Conference*, London, S. 123-128 (1988)
- [69] SCHMIDT, K. P., BECKER-ROß, H.; FLOREK, S.: A combination of a pulsed continuum source, a high resolution spectrometer, and a charge coupled device detector for multi-element atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta. Part B* 45 (1990), S. 1203-1210
- [70] BECKER-ROß, H.; FLOREK., S.; SCHMIDT, K. P.: Kontinuumstrahler-AAS mit Blitzlampen. In: WELZ, B. (Hrsg.): *CAS 6. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*. S. 145-153. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1991
- [71] BERGLUND, M.; FRECH, W.; BAXTER, D. C.: Critical evaluation of a multi-element electrothermal AAS system using line sources and a transversely heated graphite atomizer with Zeeman-effect background correction. In: *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993), S. 1381-1392
- [72] RADZIUK, B.; RÖDEL, G.; STENZ, H.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.: Spectrometer system for simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry using line sources and Zeeman-effect background correction. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995), S. 127-136
- [73] RADZIUK, B.; RÖDEL, G.; ZEIHNER, M.; MIZUNO, S.; YAMAMOTO, K.: Solid state detector for simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995), S. 415-422
- [74] GROLL, H.; NIEMAX, K.: Multi-element diode-laser atomic-absorption spectrometry in graphite tube furnaces and analytical flames. In: *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993), S. 633-641
- [75] TRUE, J. B.; WILLIAMS, R. H.; DENTON, M. B.: On the implementation of multielement continuum source graphite furnace atomic-absorption spectrometry utilizing an echelle-CID detection system. In: *Appl. Spectrosc.* 53 (1999), S. 1102-1110
- [76] KINKELDEI, J.: Simultane Multielement Zeeman-Atomabsorption. In: WELZ, B. (Hrsg.): *CAS 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*. S. 125-132. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1989
- [77] PETERS, F. (Mitarbeiter Thermo Jarell): persönliche Mitteilung. 19. 5. 2003. Frankfurt am Main
- [78] HARNLY, J. M.: Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 355 (1996), S. 501-509
- [79] MEINE, D.: Optische Atomspektrometrie. *Laborkompakt* 98/99, Supplement zu *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 46 (1998), S. S95- S111
- [80] JANBEN, E.: Multielementanalyse mit Zeeman-Graphitrohr-AAS unter besonderer Berücksichtigung der internen Laborkontrolle. In: WELZ, B. (Hrsg.): *5. Colloquium A-*

atomspektrometrische Spurenanalytik. S. 779-788. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1989

- [81] GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B.; HULANICKI, A.: The controversial aspects of peak height vs. peak area measurements in ETAAS. In: *Can. J. Anal. Scs. and Spectrosc.* 44 (1999), S. 46-50
- [82] HASWELL, S. J.: *Analytical Spectroscopy Library Volume 5 Atomic Absorption Spectrometry: Theory, design and application*. Elsevier, Amsterdam, 1991
- [83] TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; MANDJUKOV, P. B.: Searching for new approaches to matrix modification in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: WELZ, B. (Hrsg.): *5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*. S. 177-205. Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1989
- [84] THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S. J.; KIRKBRIGHT, G. F.: Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium, and tellurium in aqueous Solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry. In: *Analyst* 103 (1978), S. 568-579.
- [85] MATSUSAKI, K.; OISHI, T.: Removal of sulfate interference in the determination of bismuth and thallium by graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *Anal. Scs.* 9 (1993), S. 381-384
- [86] ORTNER, H. M.; ROHR, U.; WEINBRUCH, S.; SCHLEMMER, G.; WELZ, B.: Graphite tube degradation by Fe-, La- and other corrosive matrices. In: *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002), S. 1043-1055
- [87] RUCANDIO, I.; PETIT, D.: Determination of cadmium in coal fly ash, soil and sediment samples by GFAAS with evaluation of different matrix modifiers. In: *Fres. J. Anal. Chem.* 364 (1999), S. 541-548
- [88] ORTNER, H. M.; ROHR, U.; WEINBRUCH, S.; SCHLEMMER, G.; WELZ, B.: Modifiers – how do they work? In: *2nd European Furnace Symposium St. Petersburg, Russland. Programme and Book of Abstracts*. S. 28. St. Petersburg, 1996
- [89] VOGT, C.; ROHR, U.; WEINBRUCH, S.; SCHLEMMER, G.; WELZ, B.: Über die Wirkungsweise von Modifiern in der ETAAS. In: VOGT, C.; WENNRICH, R.; WERNER, G. (Hrsg.): *CANAS '97 – Colloquium Analytische Atomspektroskopie*. S. 17. Universität Leipzig und UFZ – Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, 1997
- [90] ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B.: Modifiers and coatings in GFAAS – facts and fictions. KRAKOVSKÁ, E. (Hrsg.): *Contemporary state, development and applications of spectroscopic methods – Proceedings of 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference Košice 2000*. S. 11-20. Košice, 2000
- [91] BULSKA, E.; THYBUSCH, B.; ORTNER, H. M.: Surface and subsurface examination of graphite tubes after electrodeposition of noble metals for electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 46 (2001), S. 363-373

- [92] SCHLEMMER, G.; WELZ, B.: Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 41 (1986), S. 1157-1165
- [93] SCHLEMMER, G.; WELZ, B.; MUDAKAVI, J. R.: Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5: Performance for determination of 21 elements. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992), S. 1157-1271
- [94] RADEMEYER, C. J.; RADZIUK, B.; ROMANOVA, N.; SKAUGSET, N. P.; SKOGSTAD, A.; THOMASSEN, Y.: Permanent iridium modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995), S. 739-745
- [95] BULSKA, E., JEDRAL, W.: Application of palladium- and rhodium-plating of the graphite furnace in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995), S. 49-53
- [96] SLAVIN, W.; CARNRICK, G. R.; MANNING, D. C.: Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace. In: *Anal. Chem.* 54 (1982), S. 621-624
- [97] BOCK, R.: *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*. S. 179. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [98] GÜRLEYEN, N.: Dissertation. Universität Duisburg-Essen
- [99] BULSKA, E.; GROBENSKI, Z.; SCHLEMMER, G.: In situ removal of contamination from a palladium-magnesium chemical modifier within an electrothermal atomiser for the determination of cadmium in serum. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990), S. 203-204
- [100] MOREIRA, M. F. R.; CURTIUS, A. J.; CAMPOS, R. C.: Determination of cadmium in whole blood and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-based modifiers and in situ decontamination. In: *Analyst* 120 (1995), S. 947-950
- [101] MOREIRA, F. R.; PIVETTA, F.: Manganese determination in air, blood, and urine, using $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ as modifier and in situ decontamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *At. Spectrom.* 19 (1998), S. 137-142
- [102] ORTNER, H. M.; KRABICHLER, H.; WEGSCHEIDER, W.: Beschichtung und Imprägnierung von Graphitrohren. In: WELZ, B. (Hrsg.): *Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 1*. Weinheim: Verlag Chemie, 1984, S. 375-384
- [103] YAN, X. P.; SPERLING, M.; WELZ, B.: On-line coupling of flow injection microcolumn separation and preconcentration to electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of (ultra)trace selenite and selenate in water: In: *Anal. Chem.* 71 (1999), S. 4353-4360
- [104] RADEMEYER, C. J.; RADZIUK, B.; ROMANOVA, N.; SKAUGSET, N. P.; THOMASSEN, Y.; TITTARELI, P.: Reduction of background absorption in the measurement of cadmium, lead and selenium in whole blood using iridium-sputtered graphite tubes in electrothermal atomic-absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997), S. 81-84

- [105] VOLYNSKY, A. B.: Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000), S. 103-150
- [106] WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G.: Chemical reactions of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988), S. 63-66
- [107] SHAN, X. Q.; WANG, D. X.: X-ray photoelectron spectroscopic study of the mechanism of palladium matrix modification in the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead and bismuth. In: *Anal. Chim. Acta* 173 (1985), S. 315-319
- [108] KIM, Y. S.; CHOI, J. M.: X-ray diffractometric study on modification mechanism of matrixes for electrothermal AAS determination of volatile lead and bismuth. In: *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (2000), S. 56-60
- [109] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 1-3., 2. Auflage. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1990. In: ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B.: Modifiers and coatings in GFAAS – facts and fictions. KRAKOVSKÁ, E. (Hrsg.): *Contemporary state, development and applications of spectroscopic methods – Proceedings of 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference Košice 2000*, S. 11-20.
- [110] YANG, P.; NI, Z.; ZHUANG, Z.; XU, F.; JIANG, A.: Study of palladium - analyte binary system in the graphite furnace by surface analytical techniques. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992), S. 515-519
- [111] MAJIDI, V.; ROBERTSON, J. D.: Investigation of high temperature reactions on solid substrates with Rutherford backscattering spectrometry: interaction of palladium with selenium on heated graphite surfaces. In: *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991), S. 1723-1733
- [112] ELOI, C. C.; ROBERSON, J. D.; MAJIDI, V.: RBS investigation of the permeability of pyrolytically coated graphite substrates. In: *Appl. Spectrosc.* 51 (1997), S. 236-239
- [113] MAJIDI, V.; SMITH, R. G.; BOSSIO, R. E.; POGUE, R. T.; MCMAHON, M. W.: Observation of pre-atomization events on electrothermal atomizer surfaces. In: *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996), S. 941-959
- [114] CARABALLO, E. A.; ALVARADO, J. D.; ARENAS, F.: Study of the electrothermal atomization of phosphorus in transversely-heated graphite atomizers. In: *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000), S. 1451-1464
- [115] ROHR, U.; ORTNER, H. M.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B.: Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids. In: *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999), S. 699-718
- [116] LASSNER, E.; SCHUBERT, W. D.: *Tungsten*. Klüver Acad. / Plenum Publ., New York 1999, S. 121,122; 157-164

- [117] WELZ, B., CURTIUS, A. J.; SCHLEMMER, G.; ORTNER, H. M.; BIRZER, W.: Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry – III The lanthanum modifier and the determination of phosphorus. In: *Spectrochim. Acta Part B* 41 (1986), S. 1175-1201
- [118] ROHR, U.: Dissertation. Technische Universität Darmstadt. 1996. In: ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUCH, S.; WELZ, B.: Modifiers and coatings in GFAAS – facts and fictions. KRAKOVSKÁ, E. (Hrsg.): *Contemporary state, development and applications of spectroscopic methods – Proceedings of 4th European Furnace Symposium and XVth Slovak Spectroscopic Conference Košice 2000*, S. 11-20.
- [119] STERN, K. H. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1(3) (1972), 751. In: JACKSON, J. G.; NOVICHIKHIN, A.; FONSECA, R. W.; HOLCOMBE, J. A.: Mass spectral studies of thermal decomposition of metal nitrates: an introduction to the discussion of two mechanisms. In: *Spectrochim. Acta Part B* 50 (1995), S. 1423-1426
- [120] HAHN, L.; WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G.: Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktionen verschiedener Elemente im Graphitrohrfurnas der AAS. In: WELZ, B. (Hrsg.): *5. Colloquium Atom-spektrometrische Spurenanalytik*. Überlingen: Perkin-Elmer GmbH, 1989, S. 225-234
- [121] BRENNFLECK, U.; MÜLLER-VOGT, G.; WENDL, W.: Stabilization of the oxide forming elements lead, thallium and tin in graphite tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry by intercalation. In: *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996), S. 1139-1145
- [122] MÜLLER-VOGT, G.; HAHN, L.; MÜLLER, H.; WENDL, W.; JAQUIERS-ROUX, D.: Role of oxygen in the determination of oxide forming elements by electrothermal atomic absorption spectrometry, part 2: Effect of oxygen on the reactions of thallium, bismuth and lead in uncoated furnaces, pyrolytic coated furnaces and on platforms. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995), S. 777-783
- [123] L'VOV, B. V.; NORMAN, E. A.; POLZIK, L. K.: Absorption spectra of gaseous carbides of aluminum, gallium, indium, and thallium in graphite furnaces for atomic absorption analysis. In: *Zh. Pr. Spektrosk.* 47 (1987), S. 711-715
- [124] ŠRAMKOVA, H.; KOTRLY, S.; DOLEZALOVA, K.: Determination of thallium in telluride thermoelectric material by chemical modification and electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995), S. 763-768
- [125] WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R.: Palladium nitrate - magnesium nitrate modifier for graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. II. Determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead, antimony, selenium and thallium in water. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988), S. 695-701
- [126] WELZ, B.; SCHLEMMER, G.; MUDAKAVI, J. R.: Investigation and elimination of chloride interference on thallium in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. In: *Anal. Chem.* 60 (1988), S. 2567-2572
- [127] QIAO, H.; MAHMOOD, T. M.; JACKSON, K. W.: Mechanism of the action of palladium in reducing chloride interference in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993), S. 1495-1503

- [128] MORISHIGE, Y.; HIROKAWA, K.; YASUDA, K.: The role of metallic matrix modifiers in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. In: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 350 (1994), S. 410-412
- [129] TSALEV, D. L.: *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. Volume II.* S. 31. CRC-Press, Boca Raton, USA, 1986
- [130] GLADNEY, E. S.: Matrixmodification for the determination of Bi by flameless AA. In: *At. Absorpt. Newsl.* 16 (1977), S. 114
- [131] FRECH, W.: Rapid determination of Bi in steel by flameless AA: In: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 275 (1975), S. 353-357
- [132] Djuzman, R.; Van den Eeckhout, E.; De Moerloose, P.: Determination of Bi by AAS with electrothermal atomization after low temperature ashing. In: *Analyst* 102 (1977), S. 688-691
- [133] BASS, HOLCOMBE: Mass-spectral investigation of mechanism of lead vaporization from a graphite surface used in electrothermal atomizers. In: *Anal. Chem.* 59 (1987), S. 974-980
- [134] ELOI, C.; ROBERTSON, J. D.; MAJIDI, V.: Investigation of high-temperature reactions on graphite with Rutherford back-scattering spectrometry: interaction of cadmium, lead and silver with a phosphate modifier. In: *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8 (1993), S. 217-222
- [135] YANG, P.; NI, Z.; ZHUANG, Z.; XU, F.; JIANG, A.: Study of palladium - analyte binary system in the graphite furnace by surface analytical techniques. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992), S. 515-519
- [136] TSALEV, D. L.: *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. Volume II.* S. 47. CRC-Press, Boca Raton, USA, 1986
- [137] DAI, Q.; YAO, J.; XIE, W.; DONG, W.; LU, Y.; WANG, G.: Mechanism of cadmium ashing loss and atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *Fenxi Huaxue* 24 (1996), S. 773-776
- [138] SLAVIN, W.; CARNRICK, G. R.; MANNING, D. C.; PRUSZKOWSKA, E.: Recent experience with the stabilized-temperature platform-furnace and Zeeman background correction. In: *At. Spectrosc.* 4 (1983), S. 68-86
- [139] TSALEV, D. L.: *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. Volume II.* S. 13-22. CRC-Press, Boca Raton, USA, 1986
- [140] WELZ, B.; SPERLING, M.: *Atomspektrometrie.* 4. Auflage. S. 53-59, 486-492, 518-519. Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [141] CHAKRABORTY, D.; DE JONGHE, W.; ADAMS, F.: The determination of As by electrothermal atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. I. Difficulties in the direct determination. In: *Anal. Chim. Acta* 119 (1980), S. 331-340

- [142] SAEED, K.; THOMASSEN, Y.: Spectral interferences from phosphate matrices in the determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Anal. Chim. Acta* 130 (1981), S. 281-287
- [143] AKMAN, S.; GENÇ, O.; BALKIS, T.: Atom formation mechanisms of arsenic with different techniques in atomic absorption spectroscopy. In: *Spectrochim. Acta Part B* 37 (1982), S. 903-912
- [144] STYRIS, D. L.; PRELL, L. J.; REDFIELD, D. A.: Mechanisms of palladium-induced stabilization of arsenic in electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy. In: *Anal. Chem.* 63 (1991), S. 503-507
- [145] MCALLISTER, T.: Mass spectrometry and equilibrium of oxides of arsenic, gallium and indium in the graphite furnace. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990), S. 171-174
- [146] CAMPBELL, W. C.; OTTAWAY, J. M.: Atom-formation processes in carbon furnace atomizers used in atomic absorption spectrometry. In: *Talanta* 21 (1974), S. 837-844
- [147] STURGEON, R. E.; CHAKRABARTI, C. L.; LANGFORD, C. H.: Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *Anal. Chem.* 48 (1976), S. 1792-1807
- [148] WENDL, W.; KOLB, A.; MÜLLER-VOGT, G.: Reaktionen oxidbildender Elemente im Graphitrohrföfen der AAS: In: WELZ, B. (Hrsg.): *Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 2*. Weinheim: Verlag Chemie, 1986, S. 15-24
- [149] L'VOV, B. V.; SAVIN, A. S.: An autocatalytic mechanism for the carbothermal reduction of difficulty volatile oxides in graphite furnaces used in atomic absorption analysis. In: *Zh. Anal. Khim.* 38 (1983), S. 1924-1932
- [150] L'VOV, B. V.; SAVIN, A. S.: Kinetics of carbothermal reduction of difficulty volatile oxides in graphite furnaces used in atomic absorption analysis. In: *Zh. Anal. Khim.* 38 (1983), S. 1933-1938
- [151] L'VOV, B. V.: Role of free carbon in gas phase in carbothermal reduction of oxides in graphite furnace for atomic absorption analysis. In: *Zh. Anal. Khim.* 39 (1984), S. 1953-1960
- [152] AGGETT, J.; SPROTT, A. J.: Nonflame atomization in atomic absorption spectrometry. In: *Anal. Chim. Acta* 72 (1974), S. 49-56
- [153] L'VOV, B. V.: Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. In: *Thermochim. Acta* 360 (2000), S. 109-120
- [154] McNALLY, J.; HOLCOMBE, J. A.: Topology and vaporization characteristics of palladium, cobalt, manganese, indium and aluminium on a graphite surface. In: *Anal. Chem.* 63 (1991), S. 1918-1926
- [155] ROJAS, D.: A study of nickel electrothermal atomization. In: *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992), S. 1423-1433

- [156] Akman, S.; Genç, O.; Bektaş, S.: Investigation of the atomization mechanisms of copper, platinum, iridium and manganese in graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991), S. 1829-1839
- [157] BYRNE, J. P.; CHAKRABARTI, C. L.; GREGOIRE, D. C.; LAMOUREUX, M.; LY, T.: Mechanism of chloride interferences in atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer investigated by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992), S. 371-381
- [158] BYRNE, J. P.; LAMOUREUX, M. M.; CHAKRABARTI, C. L.; LY, T.; GREGOIRE, D. C.: Mechanisms of chloride interferences in atomic-absorption spectrometry using a graphite-furnace atomizer investigated by electrothermal-vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. II. Effect of sodium chloride matrix and ascorbic acid chemical modifier on manganese. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993), S. 599-609
- [159] İNCE-TEKGÜL, H.; AKMAN, S.: The interference effect of more than one salt in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. Part 1. Effect of magnesium chloride-sodium chloride mixture on manganese. In: *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997), S. 621-631
- [160] WANG, P.; MAJIDI, V.; HOLCOMBE, J. A.: Copper atomization mechanism in graphite furnace atomizers. In: *Anal. Chem.* 61 (1989), S. 2652-2658
- [161] WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G.: Chemical reactions of chromium and vanadium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 40 (1985), S. 527-531
- [162] DENG, B.; WANG, J.: Study on the atomization mechanism of chromium on the graphite probe surface in graphite furnace. In: *Huaxue Xuebao*, 49 (1991), S.1124-1128
- [163] FONSECA, R. W.; WOLFE, K. I.; HOLCOMBE, J. A.: Mechanism of vaporization of Cr using electrothermal atomization. In: *Spectrochim. Acta Part B* 49 (1994), S. 399-408
- [164] TSALEV, D. L.: *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. Volume II*. S. 167-178. CRC-Press, Boca Raton, USA, 1986
- [165] STYRIS, D. L.; PRELL, L. J.; REDFIELD, D. A.; HOLECOMB, J. A.; BASS, D. A.; MAJIDI, V.: Mechanisms of selenium vaporization with palladium modifiers using electrothermal atomization and mass spectrometric detection. In: *Anal. Chem.* 63 (1991), S. 508-516
- [166] FISCHER, J. L.; RADEMEYER, C. J.: Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 1: Selenium without modifiers. In: *Spectrochim Acta Part B* 53 (1998), S. 537-548
- [167] LAMOUREUX, M. M.; HUTTON, J. C.; STYRIS, D. L.: Elucidation of mechanisms of palladium induced modification of selenium in electrothermal atomic absorption spectrometry by investigation of condensed species using synchrotron x-ray absorption spectroscopy. In: *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998), S. 993-1002

- [168] JANBEN, E.: Determination of selenium in feeds. In: *Fresenius' Z. Anal. Chemie* 325 (1986), S. 381-386
- [169] WIBERG, N.: *Hollemann – Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 91.-100. Auflage. S. 529. Walter de Gruyter, Berlin, 1985
- [170] BOSZAI, G.; WELZ, B.; RADZIUK, B.; SPERLING, M.: Untersuchungen zur Sulfatinterferenz bei der Selenbestimmung im Graphitrohrföfen. In: WELZ, B. (Hrsg.): *5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*. Überlingen: Perkin-Elmer GmbH, 1989, S. 235-246
- [171] ANONYM: Chrombestimmung im Trinkwasser. Nickelbestimmung im Trinkwasser. Jeweils in: *Fachberichte Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen* 5 (2004): S. 19.
- [172] SNELL, J. P.; SANDBERG, S.; FRECH, W.: Determination of cadmium in very low concentration urine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997), S. 491 – 494
- [173] ODLAND, J. Ø.; NIEBOER, E.; ROMANOVA, N.; THOMASSEN, Y.; NORSETH, T.; LUND, E.: Urinary nickel concentrations and selected pregnancy outcomes in delivering women and their newborns among arctic populations of Norway and Russia. In: *J. Environ. Mon.* 1 (1999), S. 153-161
- [174] CANÁRIO, C.; NGOBENI, P.; KATSKOV, D. A.; THOMASSEN, Y.: Transverse heated atomizer: atomic absorption spectrometric determination of Pb and Cd in whole blood. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004), S. 1468-1473
- [175] LATINO, J. C.; SEARS, D. C.; PORTALA, F.; SHUTTLE, I.: The simultaneous determinations of dissolved silver, cadmium, lead, and antimony in potable waters by ETAAS. In: *At. Spectrosc.* 16 (1995), S. 121-126
- [176] FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G.: The simultaneous determination of Cd, Cr, Cu, Ni and Pb in potable waters by GFAAS according to international regulations. In: *At. Spectrosc.* 20 (1999), S. 149-154
- [177] FILHO, V. R. A.; FERNANDES, K. G.; MORAES, M.; NETO, J. A. G.: Simultaneous of As, Cu, Mn, Sb and Se in drinking water by GFAAS with transversely heated graphite atomizer and longitudinal Zeeman-effect background correction. In: *At. Spectrosc.* 23 (2002), S. 7-11
- [178] OLIVEIRA, A. P.; MORAES, M.; NETO, J. A. G.; LIMA, E. C.: Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GFAAS. In: *At. Spectrosc.* 23 (2002), S. 39-43
- [179] HOENIG, M.; CILLISEN, A.: Performances and practical applications of simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry in the case of the SIMAA 6000. In: *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997), S. 1443-1449
- [180] BENCS, L.; SZAKÁCS, O.; SZOBOSZLAI, N.; AJTONY, Z.; BOZSAI, G.: Characteristics of atomic absorption calibration curves with the transversely heated graphite furnace. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003), S. 105-110

- [181] CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, P. V.: Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Anal. Chim. Acta* 405 (2000), S. 205-211
- [182] FRESCHI, G. P. G.; DAKUZADU, C. S.; MORAES, M.; NÓBREGA, J. A.: Simultaneous determination of cadmium and lead in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001), S. 1987-1993
- [183] WHITE, M. A.; PANAYI, A.: Simultaneous multielement AAS determination of trace elements in human body fluids to establish reference values for european populations, *At. Spectros.* 19 (1998), S. 89-94
- [184] CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, P. V.: Minimalism approach for determination of Cu, Fe and Zn in serum by simultaneous electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Anal. Chim. Acta* 458 (2002), S. 321-329
- [185] IVERSEN, B. S.; PANAYI, A.; CAMBLOR, J. P.; SABBIONI, E.: Simultaneous determination of cobalt and manganese in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry. Method development using a simplex optimization approach. In: *J. Anal. Atom. Spectrom.* 11 (1996), S. 591-594
- [186] BENCS, L.; SZAKÁCS, O.; KÁNTOR, T.; VARGA, I.; BOZSAI, G.: Determination of chromium, molybdenum and vanadium dopants in bismuth tellurite optical crystals by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry In: *Spectrochim. Acta* 55 (2000), S. 883-891
- [187] OLIVEIRA, P. V.; OLIVEIRA, E.: Multielement electrothermal atomic absorption spectrometry: A study on direct and simultaneous determination of chromium und manganese in urine. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* (371) 2001, S. 909-914
- [188] LIN, P. H.; DANADURAI, S. K.; HUANG, S. D.: Simultaneous determination of cobalt, nickel and copper in seawater with a multi-element electrothermal atomic absorption spectrometer and microcolumn preconcentration. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (2001), S. 409-412
- [189] SU, P. G.; HUANG, S. D.: Direct and simultaneous determination of molybdenum and vanadium in seawater using a multielement electrothermal atomic absorption spectrometer. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998), S. 641-645
- [190] SU, P.; HUANG, S. D.: Direct and simultaneous determination of copper and manganese in seawater with a multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer. In: *Spectrochim. Acta Part B* 53 (1998), S. 699-708
- [191] CHEN, C. L.; DANADURAI, S. K.; HUANG, S. D.: Direct and simultaneous determination of copper, manganese and molybdenum in seawater with a multi-element electrothermal atomic absorption spectrometer. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (2001), S. 404-408
- [192] HALLS, D. J.: Speeding up determinations by electrothermal atomic-absorption spectrometry. In: *Analyst* 109 (1984), S. 1081-1084

- [193] SLAVIN, W., MANNIG, D. C.; CARNRICK, G. R.: Fast analysis with Zeeman graphite furnace AAS. In: *Spectrochim. Acta Part B* 44 (1989), S. 1237-1243
- [194] WANG, S. T.; DEMSHAR, H. P.: Rapid Zeeman atomic absorption determination of copper in serum and urine. In: *Clin. Chem.* 39 (1993), S. 1907-1910
- [195] ALMEIDA, A. A.; LIMA, J. L. F. C.: Optimized conditions and analytical performances for the determination of Cu in serum and urine samples using a singles GFAAS procedure. In: *At. Spectrosc.* 22 (2001), S. 324-330
- [196] VOELLKOPF, U.; GROBENSKI, Z.; SCHLEMMER, G.; WELZ, B.: Bestimmung von Spurenelementen in biologischen Proben mit einem Graphitrohrfurnen im thermischen Gleichgewicht. In: WELZ, B. (Hrsg.): *Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 1*. S. 375-384. Verlag Chemie, Weinheim, 1984
- [197] KNUTTI, A.: Matrixmodifikation zur direkten Bestimmung von Elementen im Ultraspurenbereich in Blut und Urin mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie. In: WELZ, B. (Hrsg.): *Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik, Band 1*. S. 327-336. Verlag Chemie, Weinheim, 1984
- [198] Sesana, G.; Baj, A.: Determination of lead and cadmium in urine using Zeeman GFAAS. In: MINOIA, C.; CAROLI, S. (Hrsg.): *Application of zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry in the chemical laboratory and toxicology*. Pergamon Press, Oxford, 1992
- [199] TSALEV, D. L.: *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. Volume II*. CRC-Press, Boca Raton, USA, 1986
- [200] Shuttler, I.; Schulze, H.: Multi-element ETAAS becomes a reality. In: *Analysis europa* (1994), S. 44-47
- [201] DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; DE GALAN, L.: Construction and performance of an a.c. modulated magnet for Zeeman atomic-absorption spectroscopy. In: *Spectrochim. Acta Part B* 35 (1980), S. 495-506
- [202] SPERLING, M.; SCHLEMMER, G.; WELZ, B.; WENZEL, N.; MAROWSKY, G.: Messung von zeitlicher und räumlicher Verteilung der Gasphasentemperatur in einem Graphitrohrfurnen mit CARS. In: WELZ, B. (Hrsg.): *5. Colloquium Atom-spektrometrische Spurenanalytik*. S. 267-278. Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1989
- [203] SPERLING, M.; G.; WELZ, B.; HERTZBERG, J.; RIECK, C.; MAROWSKY, G.: Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996), S. 897-930
- [204] ANONYM: Datenblatt zum Urinreferenzmaterial Seronorm™, Produktionsnummer 403125, Sero AS, Billingstad, NO
- [205] DJANE, N. K., BERGDAHL, I. A., NDUNG'U, Schütz, A.; Johansson, G., Mathiasson, L.: Supported liquid membrane enrichment combined with atomic absorption spectrometry for the determination of lead in urine. In: *Analyst* 122 (1997), S. 1073-1077

- [206] SCHALLER, K. H.; ANGERER, J.; HEINRICH, R.: Erfahrungen mit der statistischen Qualitätssicherung von Metallbestimmungen in Blut und Urin im Bereich der arbeitsmedizinisch-toxikologischen Analytik. In: WELZ, B. (Hrsg.): *Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik*. S. 267-274. Verlag Chemie, Weinheim, 1984
- [207] GALLORINI, M.; APOSTOLI, P.: Standard reference materials and data quality assurance in the biomedical analysis of trace elements. In: *Biol. Trace El. Res.* 52 (1996), S. 263-272
- [208] ZUPAN, J.: *Algorithms for chemists*. S. 145-157. John Wiley and sons, 1989, Chichester
- [209] NELDER, J. A.; MEAD, R.: A simplex method for function minimization. In: *Comp. J.* 7 (1965), S. 308-318
- [210] WALTERS, F.: Sequential simplex optimization. An update. In: *Anal. Lett.* 32 (1999), S. 193-213
- [211] DAMINELLI, G.; KATSKOV, D. A.; MOFOLO, R. M.; TITTARELLI, P.: Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1. Alkali halides. In: *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999), S. 669-682
- [212] ZHANG, J.; GUO, S.: Determination of ytterbium using electrothermal atomic absorption spectrometry with europium as chemical modifier. In: *Analyst* 120 (1995), S. 1661-1664
- [213] DUVAL, C.: *Inorganic thermogravimetric analysis*. 2. Auflage. Elsevier, New York, 1963
- [214] PARVINEN, P.; LAJUNEN, H. J.: Determination of chloride in drinking and ground water by AlCl₃ molecular absorption spectrometry using graphite furnace atomic absorption spectrometer. In: *Talanta* 50 (1) (1999), S. 67-71
- [215] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie*. Berlin: Verlag Walter de Gruyter, 1990, zweite Auflage, S. 541, 542
- [216] ANONYM: *The THGA Graphite Furnace: Techniques and recommended conditions*. 3. Auflage. Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, Überlingen, 1995
- [217] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 2, 2. Auflage. S. 1012. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [218] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 3, 2. Auflage. S. 3060, 3061. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [219] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 1, 2. Auflage. S. 772-775. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992

- [220] EFFENBERG, G.; ALDINGER, F.; ROGL, P.: *Ternary Alloys*. Band 16, S. 594-598. Material Science International Service GmbH, Stuttgart, 2000
- [221] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 3, 2. Auflage. S. 2998, 2999. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [222] SLAVIN, W.: Accuracy in furnace atomic absorption spectrometry. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standard (United States)* 93 (1988), S. 445, 446
- [223] L'VOV, B. V.; KOCHAROVA, N.V.; POLZIK, L. K.; ROMANOVA, N.P.; YARMAK, Y. I.: Quality control of hollow-cathode lamps in Zeeman graphite-furnace atomic-absorption spectrometry. In: *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992), S. 843-854
- [224] CASTRO, M. A., FEO, J. C.; ALLER, A. J.: Thermal stability and spatial distribution of sodium chloride alone and in the presence of several metal salts on a graphite platform. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003), S. 260-267
- [225] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 3, 2. Auflage. S. 2350, 2351. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [226] VOTH-BEACH, L. M.; D. E. SCHRADER: Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987), S. 45-50
- [227] EFFENBERG, G.; ALDINGER, F.; ROGL, P.: *Ternary Alloys*. Band 18, S. 420, 421. Material Science International Service GmbH, Stuttgart, 2000
- [228] PSZONICKI, L.; SKWARA, W.: Behaviour of selenium and tellurium in the presence of various modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999), S. 1925-1928
- [229] EFFENBERG, G.; ALDINGER, F.; ROGL, P.: *Ternary Alloys*. Band 16, S. 347-367. Material Science International Service GmbH, Stuttgart, 2000
- [230] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 3, 2. Auflage. S. 1426, 1427. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [231] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 3, 2. Auflage. S. 1454-1456. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [232] EFFENBERG, G.; ALDINGER, F.; ROGL, P.: *Ternary Alloys*. Band 18, S. 218-226. Material Science International Service GmbH, Stuttgart, 2000
- [233] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 3, 2. Auflage. S. 2325, 2327. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992

- [234] EFFENBERG, G.; ALDINGER, F.; ROGL, P.: *Ternary Alloys*. Band 17, S. 288-290. Material Science International Service GmbH, Stuttgart, 2000
- [235] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 2, 2. Auflage. S. 1198-2000. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [236] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 2, 2. Auflage. S. 1220, 1222, 1223. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [237] MASSALSKI, T. B., OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L.: *Binary alloy phase diagrams*. Band 3, 2. Auflage. S. 2333, 2334. ASM The Materials Information Society, Metals Park, OH, USA, 1992
- [238] SHAN, X.; WEN, B.: Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic-absorption spectrometry? In: *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995), S. 791-798
- [239] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.: *Chemie der Elemente*. Korrigierter Nachdruck der 1. Auflage von 1988. S. 1475. Verlag Chemie, Weinheim, 1990

9 Anhang

Tab. 5.3.1: Bestandteile der synthetischen Urinmatrix

Komponente	Konzentration [g/l]
NaCl	6,5480
(NH ₄)H ₂ PO ₄	2,2535
Kreatinin	1,0936
Harnstoff	18,0140

Tab. 5.6.9: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial ohne Zusatz von Modifizierern

1. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0016 (0,0005)	0,0029 (0,0004)	0,0016 (0,0003)	-0,0005 (0,0007)	0,0012 (0,0005)
Steigung [A l/μg]	0,0041	0,0151	0,0030	0,0026	0,0093
Analytsignal [A]	0,0281	0,0438	0,1113	0,0248	0,0521
Analytsignal, korrr. [A]	0,0265	0,0409	0,1097	0,0253	0,0509
Korrelationskoeffizient	0,9993	0,9996	0,9974	0,9987	0,9994
Nachweisgrenze [μg/l]	0,4	0,1	0,3	0,8	0,2
Analytgehalt [μg/l]	25,9	10,8	146	38,9	21,9
2. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0016 (0,0005)	0,0029 (0,0004)	0,0016 (0,0003)	-0,0005 (0,0007)	0,0012 (0,0005)
Steigung [A l/μg]	0,0040	0,0142	0,0030	0,0025	0,0091
Analytsignal [A]	0,0288	0,0451	0,1103	0,0264	0,0532
Analytsignal, korrr. [A]	0,0272	0,0422	0,1087	0,0269	0,0520
Korrelationskoeffizient	0,9969	0,9940	0,9959	0,9990	0,9980
Nachweisgrenze [μg/l]	0,4	0,1	0,3	0,8	0,2
Analytgehalt [μg/l]	27,2	11,9	145	43,0	22,9
3. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0016 (0,0005)	0,0029 (0,0004)	0,0016 (0,0003)	-0,0005 (0,0007)	0,0012 (0,0005)
Steigung [A l/μg]	0,0043	0,0140	0,0033	0,0027	0,0093
Analytsignal [A]	0,0288	0,0468	0,1120	0,0268	0,0549
Analytsignal, korrr. [A]	0,0272	0,0439	0,1104	0,0273	0,0537
Korrelationskoeffizient	0,9993	0,9990	0,9948	0,9989	0,9983
Nachweisgrenze [μg/l]	0,3	0,1	0,3	0,8	0,2
Analytgehalt [μg/l]	25,3	12,5	134	40,4	23,1
4. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0016 (0,0005)	0,0029 (0,0004)	0,0016 (0,0003)	-0,0005 (0,0007)	0,0012 (0,0005)
Steigung [A l/μg]	0,0044	0,0150	0,0031	0,0027	0,0097
Analytsignal [A]	0,0281	0,0451	0,1121	0,0266	0,0542
Analytsignal, korrr. [A]	0,0265	0,0422	0,1105	0,0271	0,0530
Korrelationskoeffizient	0,9999	1,0000	0,9949	0,9988	0,9989
Nachweisgrenze [μg/l]	0,3	0,1	0,3	0,8	0,2
Analytgehalt [μg/l]	24,1	11,3	143	40,1	21,9

Tab. 5.6.10: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Simultanbestimmung in Urinreferenzmaterial in Gegenwart von 0,015 mg Mg(NO₃)₂

1. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0015 (0,0005)	0,0020 (0,0005)	0,0018 (0,0005)	0,0000 (0,0005)	0,0007 (0,0004)
Steigung [A l/μg]	0,0037	0,0150	0,0032	0,0027	0,0090
Analytsignal [A]	0,0278	0,0439	0,0975	0,0244	0,0506
Analytsignal, korrr. [A]	0,0263	0,0419	0,0957	0,0244	0,0499
Korrelationskoeffizient	0,9981	1,0000	0,9989	0,9999	0,9998
Nachweisgrenze [μg/l]	0,4	0,1	0,5	0,6	0,1
Analytgehalt [μg/l]	28,4	11,2	120	36,1	22,2
2. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0015 (0,0005)	0,0020 (0,0005)	0,0018 (0,0005)	0,0000 (0,0005)	0,0007 (0,0004)
Steigung [A l/μg]	0,0038	0,0149	0,0035	0,0026	0,0091
Analytsignal [A]	0,0255	0,0433	0,0965	0,0244	0,0514
Analytsignal, korrr. [A]	0,0240	0,0413	0,0947	0,0244	0,0507
Korrelationskoeffizient	0,9997	0,9993	0,9987	0,9995	0,9995
Nachweisgrenze [μg/l]	0,4	0,1	0,4	0,6	0,1
Analytgehalt [μg/l]	25,3	11,1	108	37,5	22,3
3. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0015 (0,0005)	0,0020 (0,0005)	0,0018 (0,0005)	0,0000 (0,0005)	0,0007 (0,0004)
Steigung [A l/μg]	0,0035	0,0142	0,0030	0,0025	0,0090
Analytsignal [A]	0,0276	0,0455	0,1042	0,0260	0,0530
Analytsignal, korrr. [A]	0,0261	0,0435	0,1024	0,0260	0,0523
Korrelationskoeffizient	0,9975	0,9991	0,9956	0,9999	0,9996
Nachweisgrenze [μg/l]	0,4	0,1	0,5	0,6	0,1
Analytgehalt [μg/l]	29,8	12,3	137	41,6	23,2
4. Messung	Cu	Mn	Al	Ni	Cr
Blindwert [A] (SD [A])	0,0015 (0,0005)	0,0020 (0,0005)	0,0018 (0,0005)	0,0000 (0,0005)	0,0007 (0,0004)
Steigung [A l/μg]	0,0037	0,0142	0,0029	0,0026	0,0092
Analytsignal [A]	0,0280	0,0458	0,1035	0,0260	0,0543
Analytsignal, korrr. [A]	0,0265	0,0438	0,1017	0,0260	0,0536
Korrelationskoeffizient	0,9946	0,9986	0,9979	0,9975	0,9992
Nachweisgrenze [μg/l]	0,4	0,1	0,5	0,6	0,1
Analytgehalt [μg/l]	28,6	12,3	140	40,0	23,3

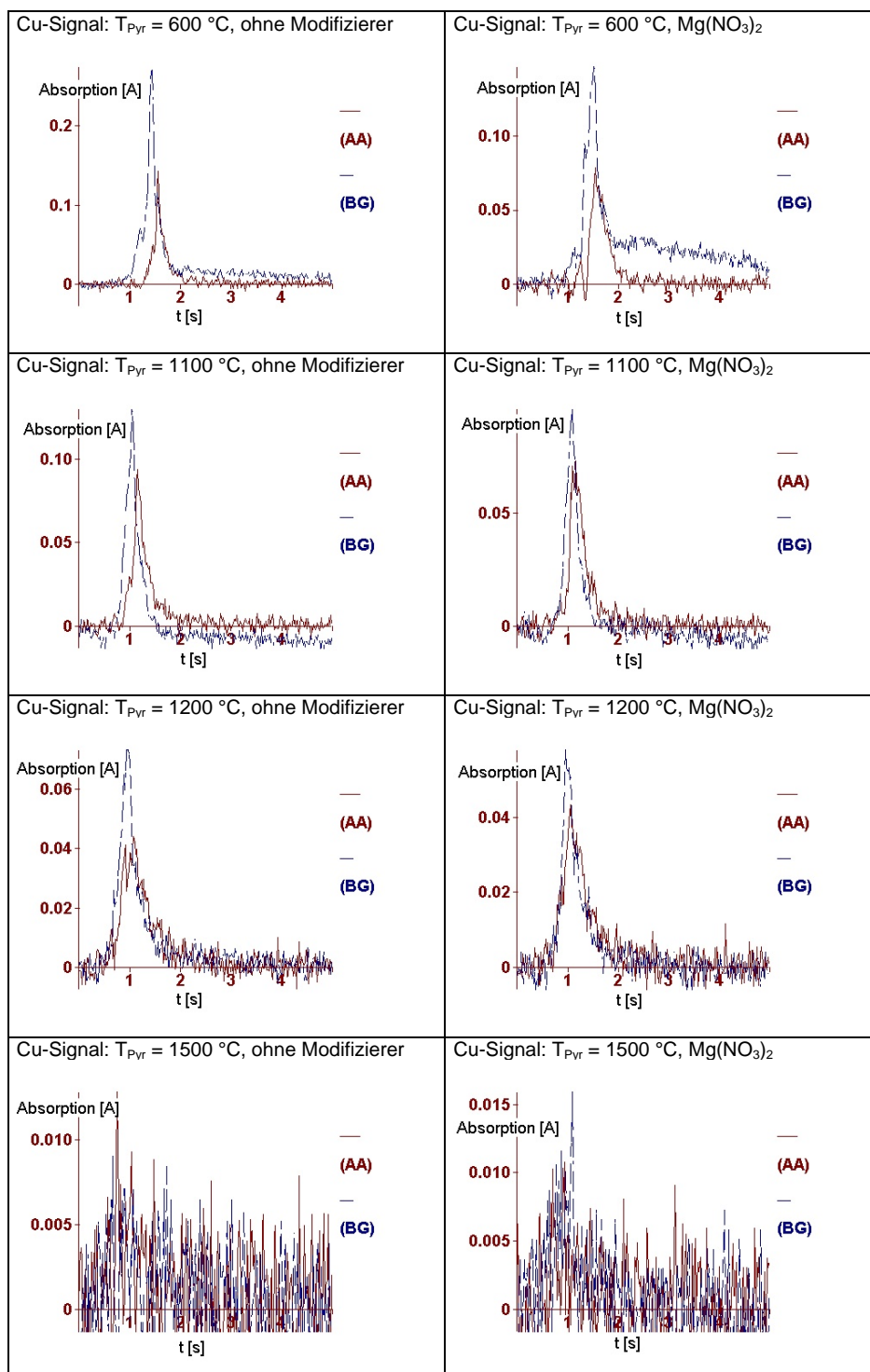


Abb. 5.6.3: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Cu-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $Mg(NO_3)_2$ bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ($T_{At} = 2300\text{ °C}$)

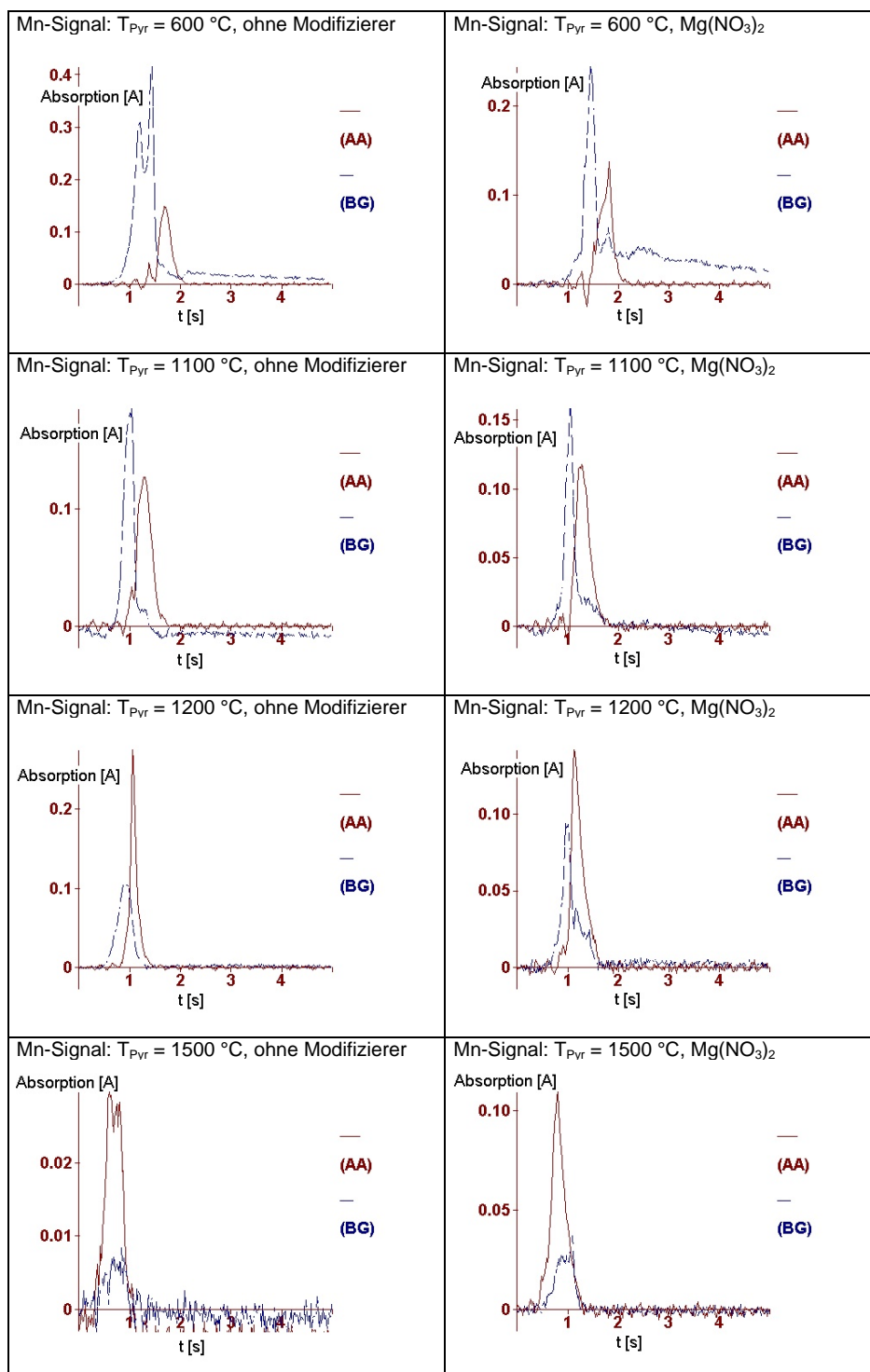


Abb. 5.6.4: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Mn-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ($T_{\text{At}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

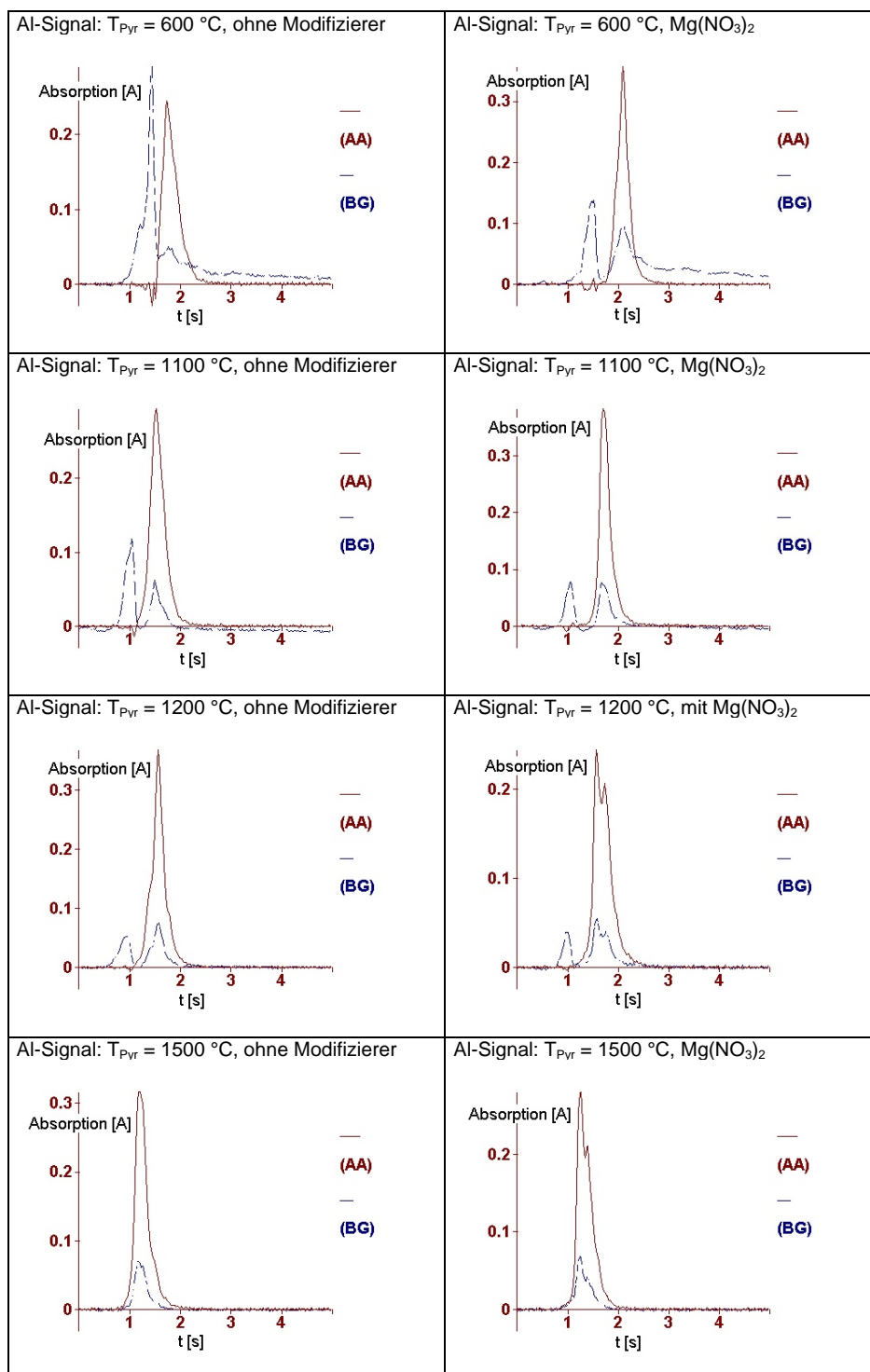


Abb. 5.6.5: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Al-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ($T_{\text{At}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

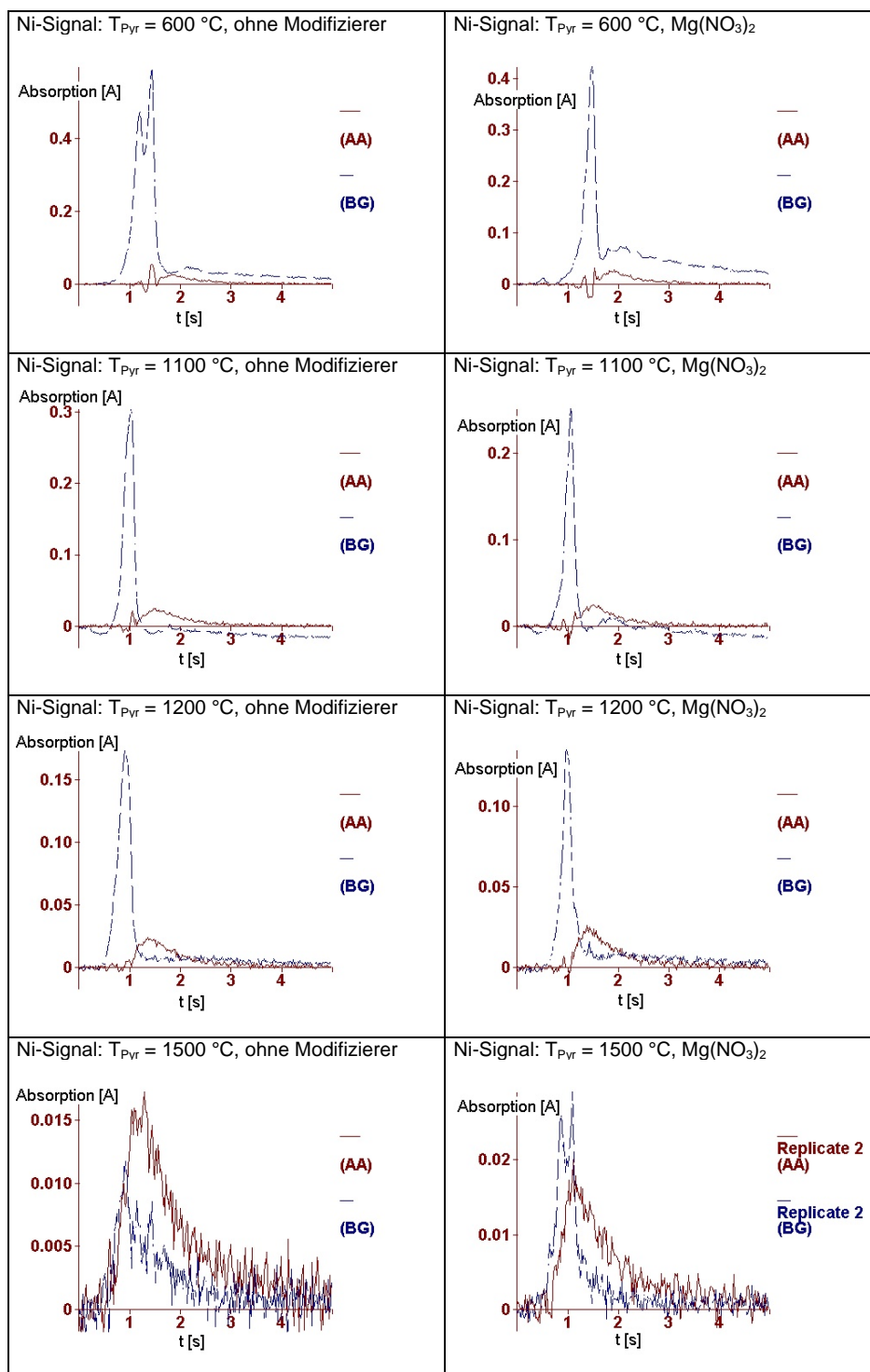


Abb. 5.6.6: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Ni-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ($T_{\text{At}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

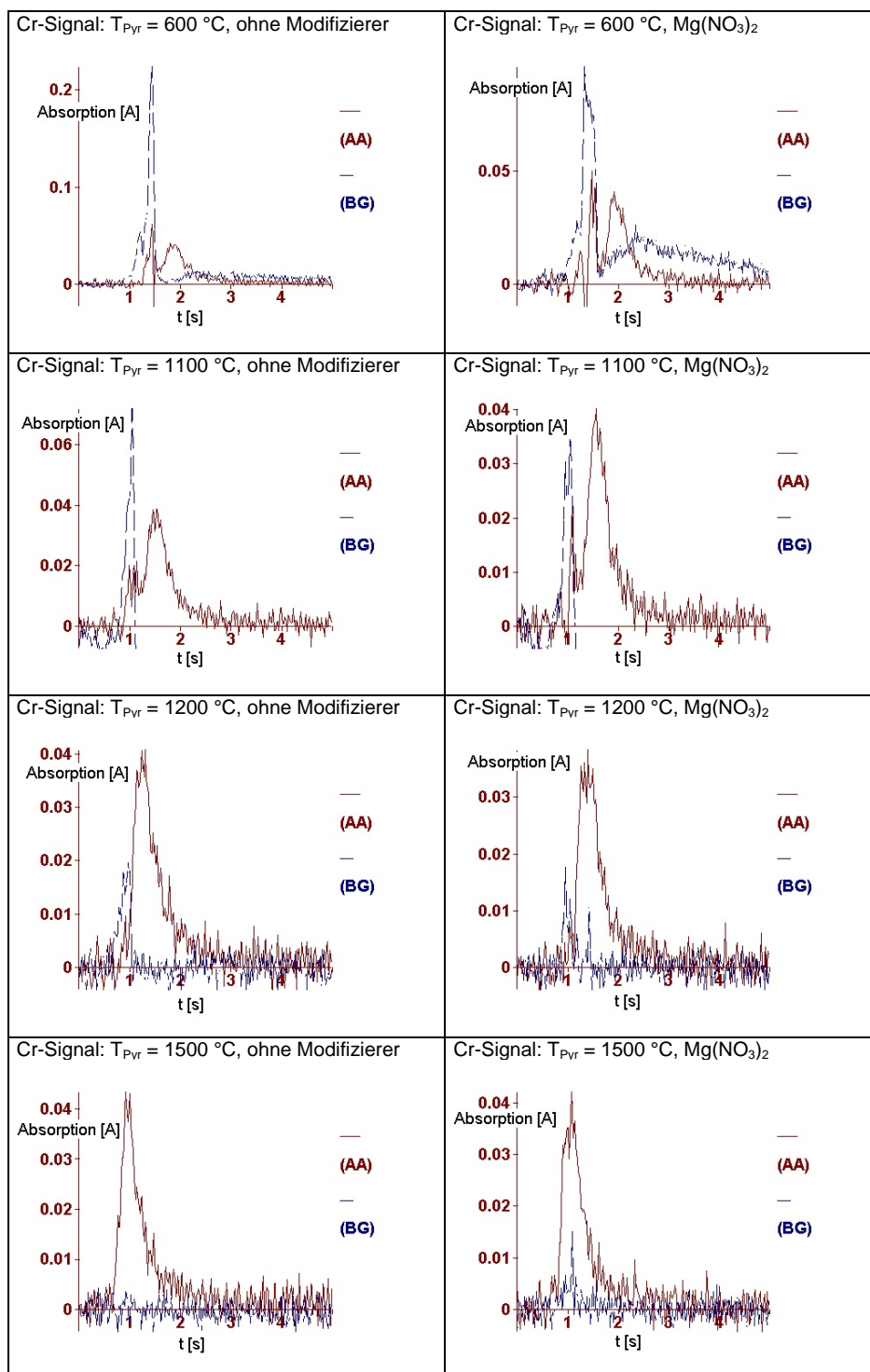


Abb. 5.6.7: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Cr-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ($T_{\text{At}} = 2300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

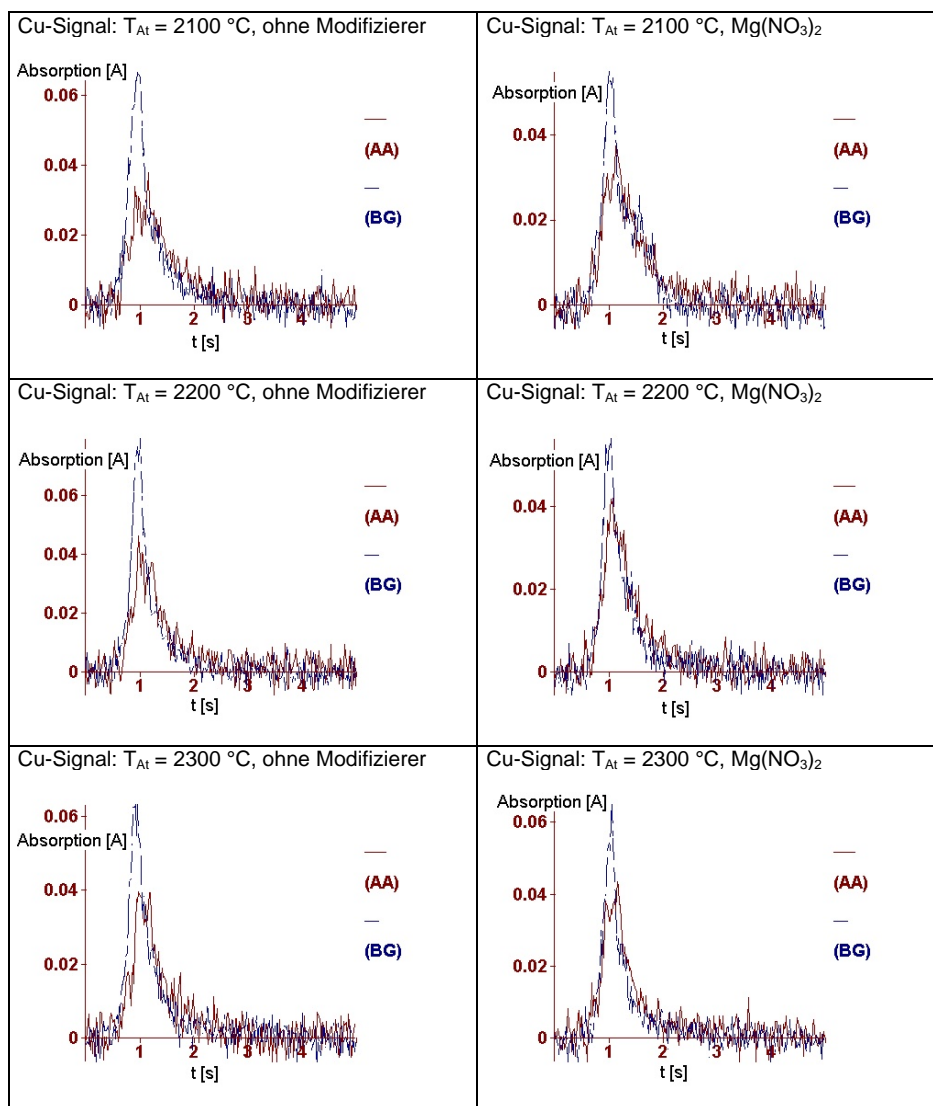


Abb. 5.6.8: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Cu-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $Mg(NO_3)_2$ bei unterschiedlichen Atomisierungstemperaturen ($T_{pyr} = 1200\text{ °C}$)

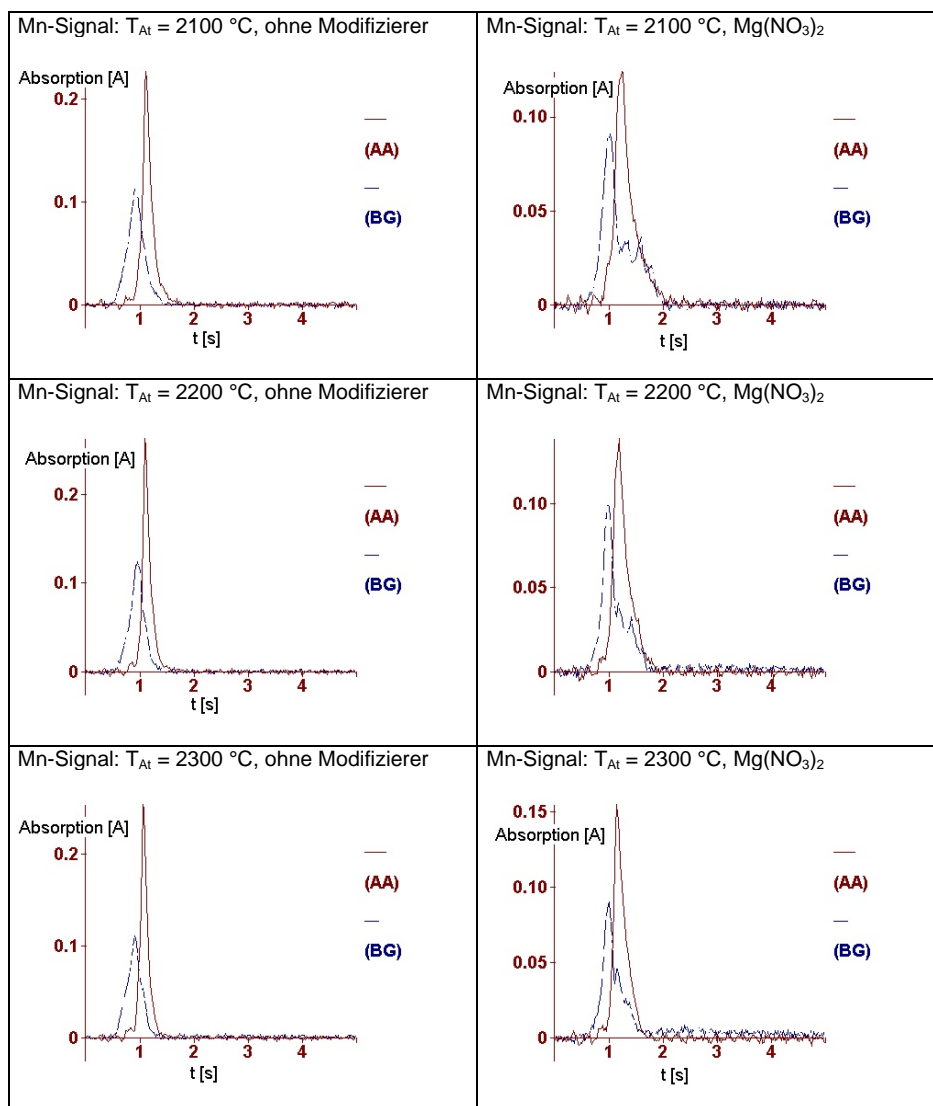


Abb. 5.6.9: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Mn-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei unterschiedlichen Atomisierungstemperaturen ($T_{PyT} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

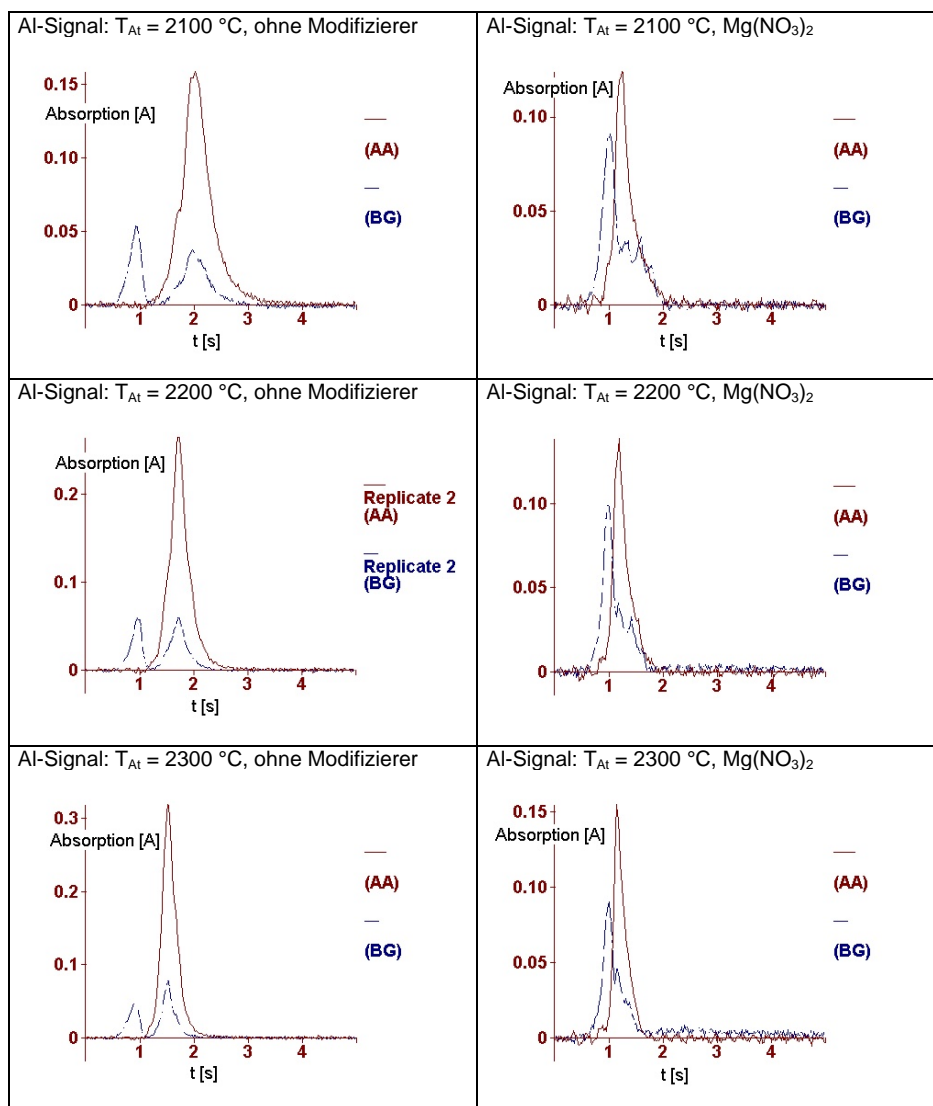


Abb. 5.6.10: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Al-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei unterschiedlichen Atomisierungstemperaturen ($T_{pyr} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

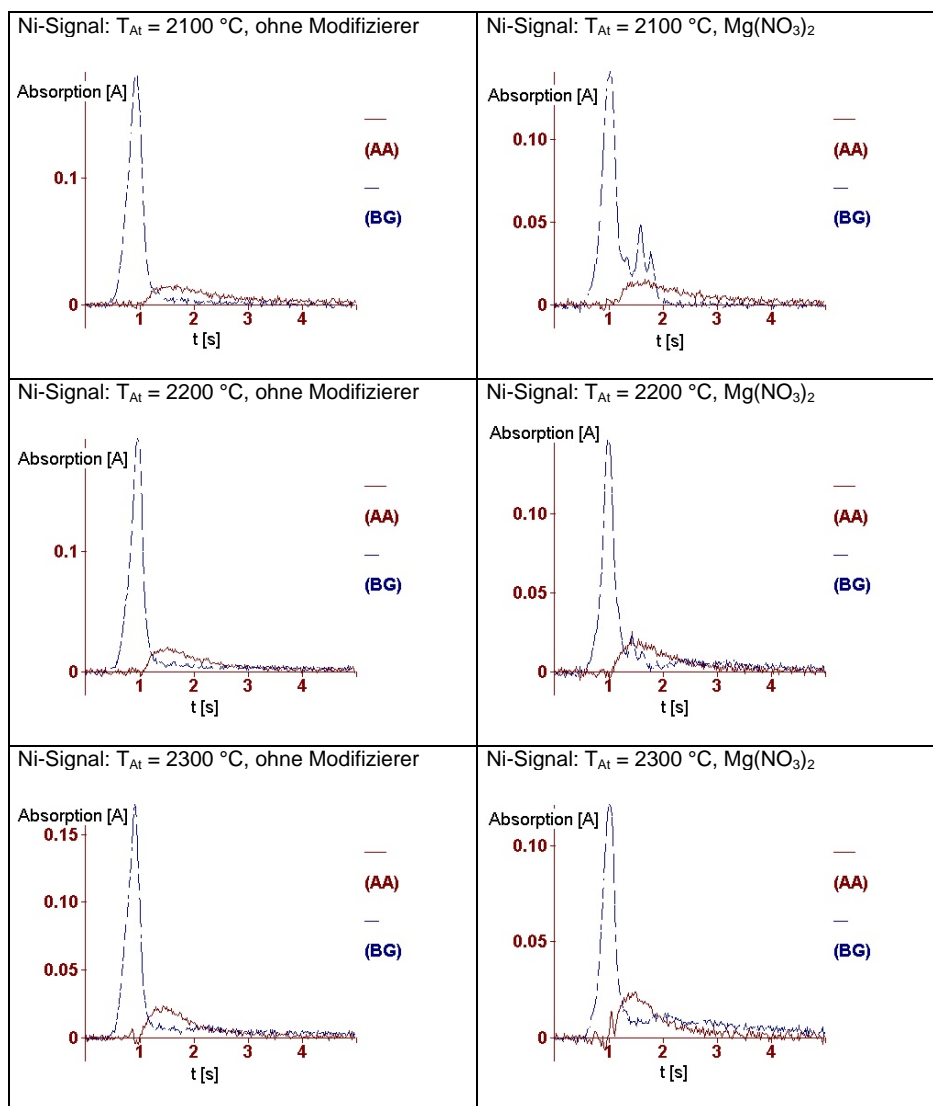


Abb. 5.6.11: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Ni-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bei unterschiedlichen Atomisierungstemperaturen ($T_{pyr} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

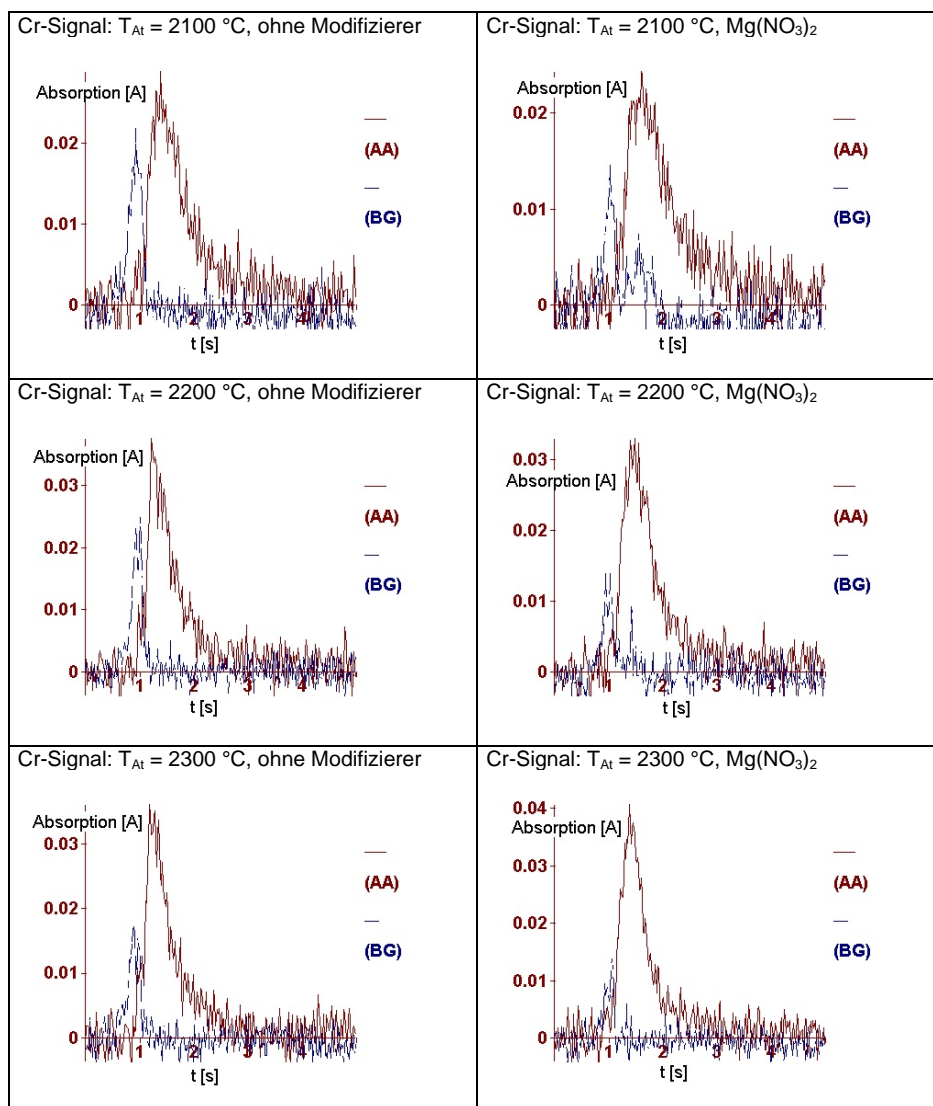


Abb. 5.6.12: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Vergleich der Cr-Signale (Urinreferenzmaterial) in Abwesenheit / Gegenwart von $Mg(NO_3)_2$ bei unterschiedlichen Atomisierungstemperaturen ($T_{pyr} = 1200\text{ °C}$)

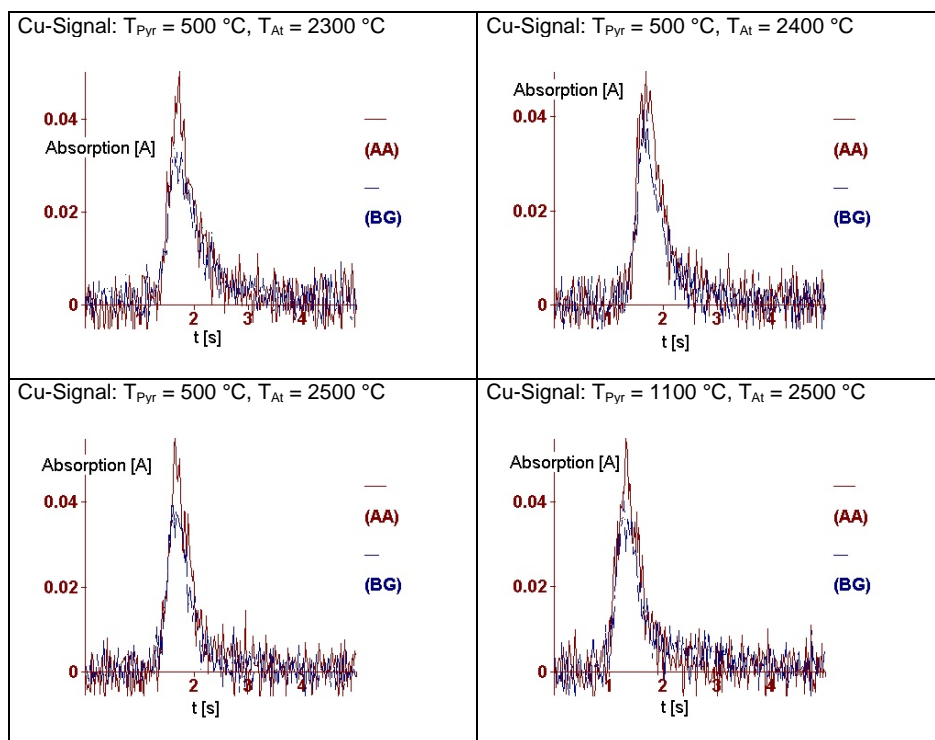


Abb. 5.6.13: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Cu-Signale (Standardlösung) in Gegenwart von Ir

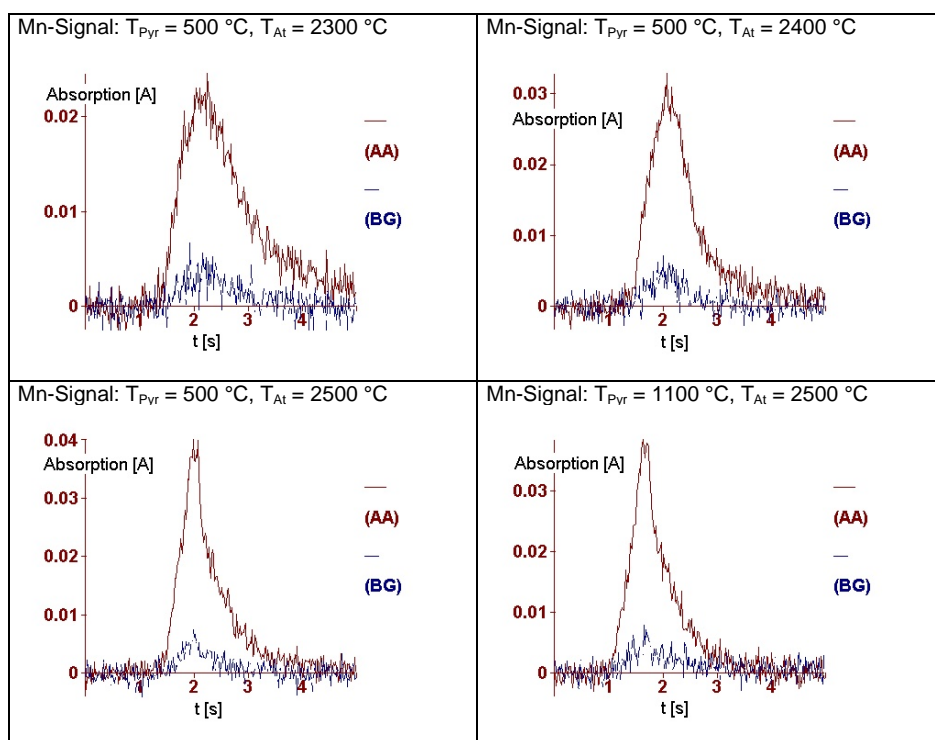


Abb 5.6.14: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Mn-Signale (Standardlösung) in Gegenwart von Ir

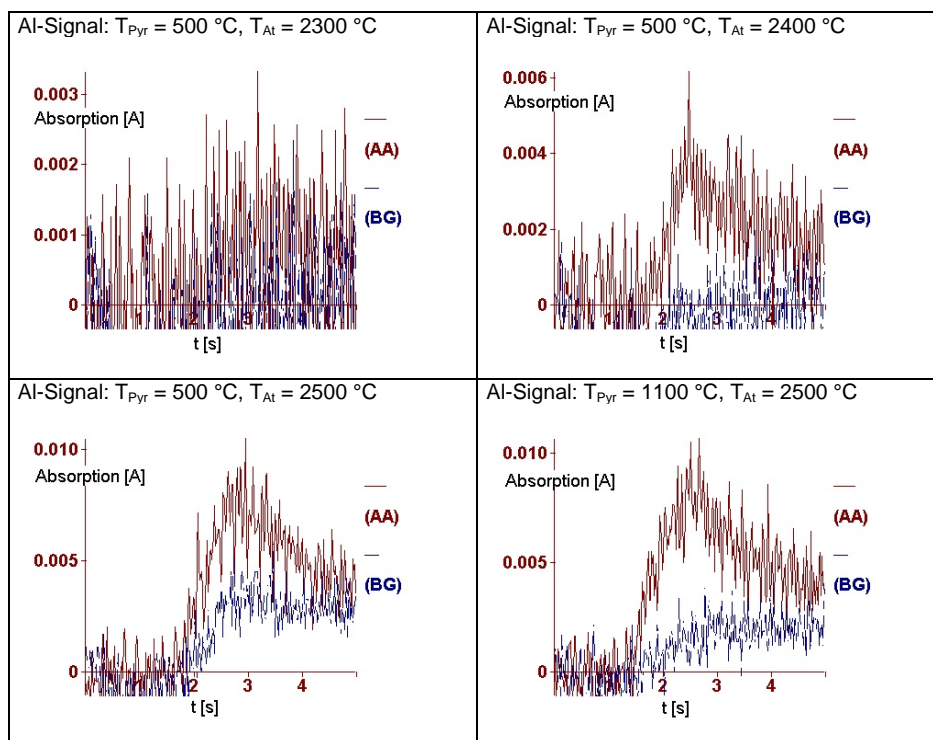


Abb. 5.6.15: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Al-Signale (Standardlösung) in Gegenwart von Ir

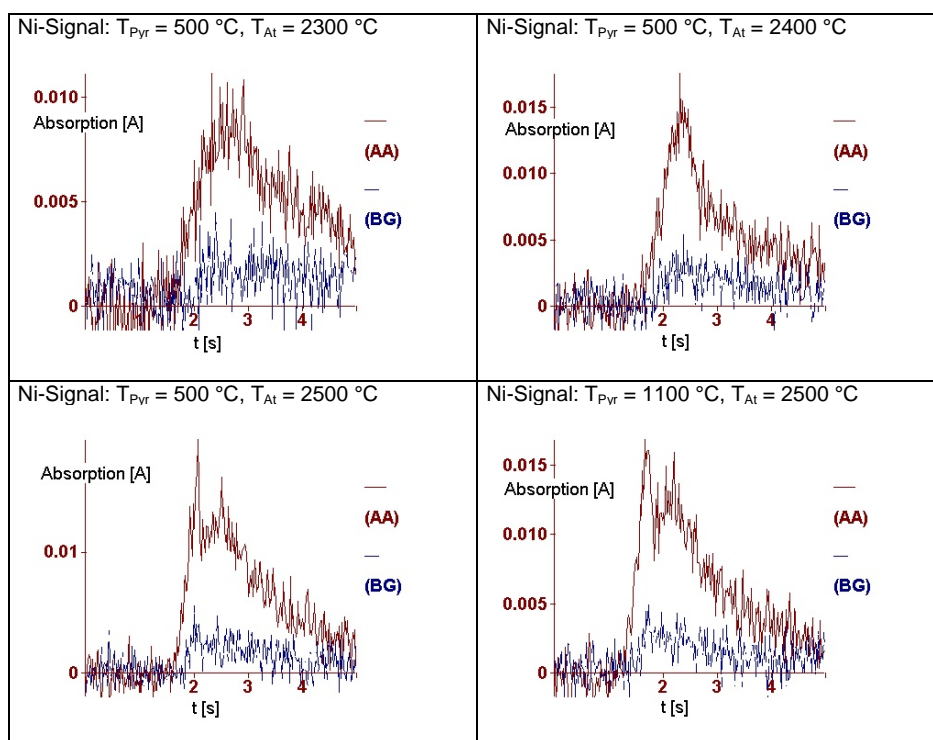


Abb. 5.6.16: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Ni-Signale (Standardlösung) in Gegenwart von Ir

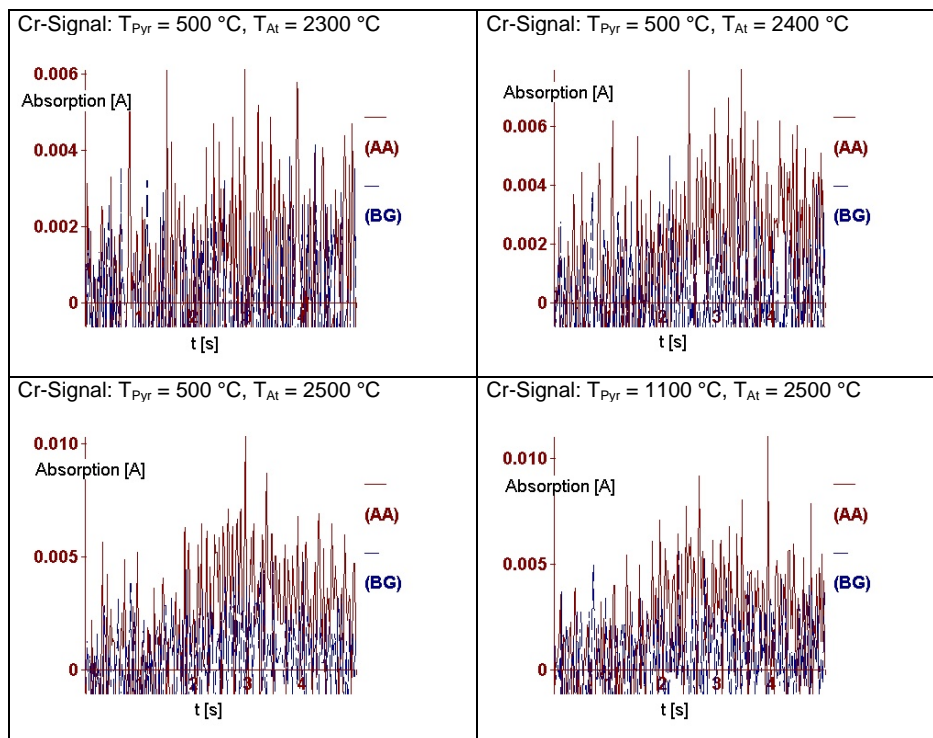


Abb. 5.6.17: Elementsatz Cu, Mn, Al, Ni, Cr: Cr-Signale (Standardlösung) in Gegenwart von Ir

Tab. 5.7.7: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Allgemeines Temperaturprogramm bei der Simplexoptimierung

Schritt	T [°C]	t _{Auf} [s]	t _{Halt} [s]	v _{Ar} [ml/min.]
Trocknung	110	1	30	250
Trocknung	130	15	30	250
Pyrolyse	var.	var.	var.	250
Atomisierung	var.	var.	var.	0
Reinigung	2450	1	3	250

Tab. 5.7.8: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Randbedingungen bei der Simplexoptimierung der Pb-Bestimmung.

Parameter	Grenzen	Schrittweite
T _{Pyr} [°C]	700-1000	50
t _{Auf,Pyr} [s]	6-16	2
t _{Halt,Pyr} [s]	16-26	2
T _{At} [°C]	1500-1800	50
t _{Halt,At} [s]	3-6	1

Tab. 5.7.9: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Ergebnis der Simplexoptimierung der Pb-Bestimmung

Nr.	Parametersatz T _{Pyr} [°C], t _{Auf,Pyr} [s], t _{Halt,Pyr} [s], T _{At} [°C], t _{Halt,At} [s]	Pb-Fläche [As]	Operation*
1	850, 10, 20, 1600, 5	0,0879	S
2	950, 10, 20, 1600, 5	0,0881	S
3	850, 14, 20, 1600, 5	0,0841	S
4	850, 10, 24, 1600, 5	0,0888	S
5	850, 10, 20, 1700, 5	0,1340	S
6	850, 10, 20, 1600, 6	0,1150	S
7	850, 6, 20, 1700, 6	0,1440	R
8	850, 6, 20, 1800, 6	0,1534	R
9	900, 8, 20, 1750, 5	0,1448	R
10	900, 6, 22, 1800, 6	0,1589	R
11	900, 8, 22, 1750, 6	0,1576	R
12	850, 6, 20, 1800, 5	0,1471	R
13	850, 8, 20, 1800, 6	0,1403	R
14	850, 6, 20, 1750, 6	0,1540	K
15	900, 8, 20, 1800, 5	0,1461	R
16	900, 6, 20, 1750, 5	0,1429	K

Beendigungsgrund: Wegfall von 3 Simplexecken
 optimaler Parametersatz: 900 °C, 6 s, 22 s, 1800 °C, 6 s

Tab. 5.7.10: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Randbedingungen bei der Simplexoptimierung der Bi-Bestimmung.

Parameter	Grenzen	Schrittweite
T _{Pyr} [°C]	900-1200	50
t _{Auf,Pyr} [s]	6-16	2
t _{Halt,Pyr} [s]	16-26	2
T _{At} [°C]	1600-1900	50
t _{Halt,At} [s]	3-6	1

* Zeichenerklärung bezüglich der Operationen:

S: Eckpunkt des Startsimplexes; E: Expansion; K: Kontraktion; R: Reflexion; Z: Zentrierung

Tab. 5.7.11: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Ergebnis der Simplexoptimierung der Bi-Bestimmung

Nr.	Parametersatz $T_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Auf,Pyr}} [\text{s}]$, $t_{\text{Halt,Pyr}} [\text{s}]$, $T_{\text{At}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Halt,At}} [\text{s}]$	Bi-Fläche [As]	Operation
1	1100, 10, 20, 1700, 5	0,0898	S
2	1200, 10, 20, 1700, 5	0,0893	S
3	1100, 14, 20, 1700, 5	0,0918	S
4	1100, 10, 24, 1700, 5	0,0924	S
5	1100, 10, 20, 1800, 5	0,0996	S
6	1100, 10, 20, 1700, 6	0,0996	S
7	1000, 10, 20, 1800, 6	0,1022	R
8	1050, 12, 20, 1750, 5	0,0981	R
9	1050, 10, 20, 1750, 5	0,0967	R
10	1050, 10, 22, 1750, 5	0,0974	R

Beendigungsgrund: Wegfall eines Eckpunktes
 optimaler Parametersatz: 1000 °C, 10 s, 20 s, 1800 °C, 6 s

Tab. 5.7.12: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Randbedingungen bei der Simplexoptimierung der Tl-Bestimmung.

Parameter	Grenzen	Schrittweite
$T_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$	600-900	50
$t_{\text{Auf,Pyr}} [\text{s}]$	6-16	2
$t_{\text{Halt,Pyr}} [\text{s}]$	16-26	2
$T_{\text{At}} [^{\circ}\text{C}]$	1500-1800	50
$t_{\text{Halt,At}} [\text{s}]$	3-6	1

Tab. 5.7.13: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Ergebnis der Simplexoptimierung der Tl-Bestimmung

Nr.	Parametersatz $T_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Auf,Pyr}} [\text{s}]$, $t_{\text{Halt,Pyr}} [\text{s}]$, $T_{\text{At}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Halt,At}} [\text{s}]$	Tl-Fläche [As]	Operation
1	700, 10, 20, 1600, 5	0,1389	S
2	800, 10, 20, 1600, 5	0,1388	S
3	700, 14, 20, 1600, 5	0,1396	S
4	700, 10, 24, 1600, 5	0,1362	S
5	700, 10, 20, 1700, 5	0,1308	S
6	700, 10, 20, 1600, 6	0,1371	S
7	700, 14, 20, 1500, 5	0,1414	R
8	700, 16, 18, 1550, 5	0,1380	R

Beendigungsgrund: Abweichung unterschritten: 3 % (vorgegeben: 4%)
 optimaler Parametersatz: 700 °C, 14 s, 20 s, 1500 °C, 5 s

Tab. 5.7.14: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Randbedingungen bei der Simplexoptimierung der Cd-Bestimmung.

Parameter	Grenzen	Schrittweite
$T_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$	400-700	50
$t_{\text{Auf,Pyr}} [\text{s}]$	6-16	2
$t_{\text{Halt,Pyr}} [\text{s}]$	16-26	2
$T_{\text{At}} [^{\circ}\text{C}]$	1300-1800	50
$t_{\text{Halt,At}} [\text{s}]$	3-6	1

Tab. 5.7.15: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Ergebnis der Simplexoptimierung der Cd-Bestimmung

Nr.	Parametersatz $T_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Auf,Pyr}} [\text{s}]$, $t_{\text{Halt,Pyr}} [\text{s}]$, $T_{\text{At}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Halt,At}} [\text{s}]$	Cd-Fläche [As]	Operation
1	500, 10, 20, 1400, 3	0,2192	S
2	500, 10, 20, 1400, 3	0,2204	S
3	500, 14, 20, 1400, 3	0,2260	S
4	500, 10, 24, 1400, 3	0,2248	S
5	500, 10, 20, 1500, 3	0,2118	S
6	500, 10, 20, 1400, 4	0,2172	S
7	500, 14, 24, 1300, 3	0,2356	R
8	500, 16, 24, 1350, 4	0,2300	R
9	500, 16, 22, 1300, 4	0,2377	R
10	550, 16, 24, 1350, 4	0,2309	R
11	500, 16, 22, 1350, 4	0,2316	R
12	500, 16, 24, 1350, 4	0,2305	R
13	500, 14, 22, 1350, 3	0,2294	K

Beendigungsgrund: Wegfall einer Simplexecke
 optimaler Parametersatz: 500 °C, 16 s, 22 s, 1300 °C, 4 s

Tab. 5.7.16: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Randbedingungen bei der Simplexoptimierung der Simultanbestimmung.

Parameter	Grenzen	Schrittweite
$T_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$	500-1000	50
$t_{\text{Auf,Pyr}} [\text{s}]$	6-16	2
$t_{\text{Halt,Pyr}} [\text{s}]$	16-26	2
$T_{\text{At}} [^{\circ}\text{C}]$	1300-1800	50
$t_{\text{Halt,At}} [\text{s}]$	3-6	1

Tab. 5.7.17: Elementsatz Pb, Bi, Tl, Cd: Wässrige Lösung, ältere Studie. Ergebnis der Simplexoptimierung (Simultanbestimmung)

Nr.	Parametersatz $T_{\text{Pyr}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Auf,Pyr}} [\text{s}]$, $t_{\text{Halt,Pyr}} [\text{s}]$, $T_{\text{At}} [^{\circ}\text{C}]$, $t_{\text{Halt,At}} [\text{s}]$	Bi-Fläche [As]	Pb-Fläche [As]	Tl-Fläche [As]	Cd-Fläche [As]	Summe [As]	Operation
1	500, 10, 20, 1700, 5	0,1029	0,1198	0,1162	0,1886	0,5275	S
2	650, 10, 20, 1700, 5	0,1069	0,1242	0,1193	0,1883	0,5387	S
3	500, 14, 20, 1700, 5	0,0995	0,1156	0,1183	0,1923	0,5257	S
4	500, 10, 24, 1700, 5	0,0993	0,1155	0,1195	0,1934	0,5277	S
5	500, 10, 20, 1550, 5	0,0557	0,0646	0,1268	0,2082	0,4553	S
6	500, 10, 20, 1700, 6	0,1191	0,1363	0,1213	0,1946	0,5713	S
7	650, 10, 20, 1800, 6	0,1247	0,1425	0,1169	0,1800	0,5641	R
8	600, 12, 20, 1750, 5	0,1175	0,1339	0,1198	0,1922	0,5634	R
9	600, 10, 20, 1750, 5	0,1176	0,1339	0,1194	0,1928	0,5637	R
10	600, 10, 22, 1750, 5	0,1160	0,1322	0,1186	0,1904	0,5572	R
11	550, 10, 20, 1750, 5	0,1161	0,1323	0,1196	0,1909	0,5589	R
12	550, 10, 22, 1750, 5	0,1153	0,1311	0,1197	0,1919	0,5580	R

Beendigungsgrund: Abweichung unterschritten: 2,3% (Vorgegeben: 4%)
 optimaler Parametersatz: 500 °C, 10 s, 20 s, 1700 °C, 6 s

Lebenslauf

Name, Vorname: **Bayraktar, Bülend Serdar**
Geburtsdatum: 25.12.1970
Geburtsort: Aschaffenburg
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Eltern: Dr. med. (TR) Aydın Bayraktar
Dr. med. (TR) İnci Bayraktar (geb. Köken)

1977 – Jan. 1981: Besuch der Grundschule „Sichel-Schule“ in Balingen/Württemberg
Jan. 1981 - Juni 1981: Besuch der Paul-Gerhard-Grundschule in Krefeld
1981 - 1990: Besuch des Gymnasiums Fabritianum in Krefeld
1987 Annahme der deutschen Staatsbürgerschaft
1990 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife
1990 - 1997: Studium der Chemie an der heutigen Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg
17.10.1997: Diplom Chemie im Fachgebiet Technische Chemie an der heutigen Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg. Thema der Diplomarbeit: Einfluss bodenbürtiger Kationen auf die elektrokinetische Reinigung von Cd-haltigem Kaolinton.
Jan. 1998- Jan. 2004 Anfertigung der Dissertation im Fachgebiet Instrumentelle Analytische Chemie an der heutigen Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg. Thema der Dissertation: Simultane Mehrelementbestimmung mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie.
2000 - 2005 wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Maschinenbau der Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Energietechnik, Bereich Brennstoffzellentechnologie bzw. im Zentrum für Brennstoffzellentechnologie, Duisburg
11. 7. 2007 Disputation im Fachgebiet Instrumentelle Analytische Chemie an der heutigen Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg zum Thema „Simultane Mehrelementbestimmung mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie“.